Chem.
156.3

Chem
156e Pfitner

<36626137110014

<36626137110014

Bayer. Staatsbibliothek

Beiträge
zur
Geschichte der Blausäure
mit Versuchen
über
ihre Verbindungen
und
Wirkungen
auf den thierischen Organismus.

Von
F. von Ittner,
Doktor der Medizin.

Freyburg und Konstanz,
in der Herderschen Buchhandlung.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorbericht.

Die sonderbaren Eigenschaften der Blausäure, die seit ihrer Entdeckung zwar öfters schon untersucht, aber nicht hinreichend bekannt geworden sind, gaben mir Veranlassung sie zum Gegenstande einer Monographie zu wählen.

Zu dieser Entschließung ward ich noch durch eigne Gründe bestimmt. Einmal wollte ich auf Autoritäten mich nicht blindlings verlassen, und dann waren die über die Blausäure gemachten Versuche meistens nur einzeln und theilweise angestellt. Ich nahm mir vor, sie im Zusammenhang zu übersehen, und fand mich gedrungen, zu einer Monographie dieser Art, Wiederholungen der Vorarbeitungen zu unternehmen.

Sodann schienen mir nicht nur die ausgezeichneten und einzigen Verhältnisse der Blausäure gegen das Unorganische, nehmlich ihre chemischen Eigenschaften, sondern auch ihre Wirkungen auf das Organische, einer sorgfältigen Prüfung würdig zu sein; und ich muß bekennen, daß diese Arbeit für mich insbesondere große Anziehung hatte.

Bei den Versuchen über die chemischen Eigenschaften, die ich alle selbst anstellte, sehr wenige ausgenommen, weil es mir an den geeigneten Materialien fehlte — welches ich jedoch allzeit angezeigt habe, gerieth ich oft auf die Resultate meiner Vorgänger, aber auch oft auf ganz verschiedene. Manche Versuche waren vorher nie gemacht worden, und hiemit fielen auch die Erfolge als neu, oft als unerwartet aus. Zuweilen gerieth ich während der Arbeit auf Methoden, die mit größerer Sicherheit einige Operationen abkürzen, und Veranlassung darbiethen, die Anwendung auf chemische Unternehmungen zu erleichtern.

Was die Versuche über die Einwirkung der Blausäure auf den thierischen Organismus betrifft, so habe ich darinn wenige Vorgänger gehabt. Die Untersuchungen waren für mich eben so anziehend

als wichtig, denn schon längst verfiel ich, durch eigne Ansicht geleitet, auf die Vermuthung: die Unterordnung der narkotischen Gifte in die Klasse der kohlenstoff wasserstoffhaltigen Substanzen sei auf einen Irrthum gegründet, im Gegentheil, es müsse der Stickstoff ihre Basis sein, und es sei nach Gründen der Wahrscheinlichkeit möglich, Narkotika durch Kunst zu produziren.

Die Blausäure bestätigte diese Ansicht. Sie ist das schnellste und tödtlichste narkotische Gift. Ihre Wirkungen übertreffen alle bisher bekannte Narkotika. Aber die Gegenmittel stehen ihr auch im chemischen Gegensatze zur Seite: es sind die Kalien!

Auf der andern Seite bin ich überzeugt, daß die Blausäure und einige ihrer Verbindungen in der Hand eines Künstlers der Heilkunde eine Reihe der kräftigsten Arzneymittel zu bilden vermögen.

Wohl ist es möglich, daß manche Versuche, die in den Umfang dieser ausgedehnten Arbeit einschlagen, schon von andern gemacht worden, mir aber unbekannt geblieben sind, denn in meinen eigentlichen Verhältnissen konnte ich bei weitem nicht alle litterarische Hülfsmittel zur Hand bringen, die mir zu diesen Untersuchungen erwünscht waren. Ich zähle

also hierin auf Nachsicht, bereit jede billige Zurechtweisung mit Dank zu erkennen.

Meine chemischen Operationen wurden von mir in dem wohleingerichteten Laboratorium des Herrn Apothekers Keller hier angestellt, dessen zuvorkommender und freundschaftlicher Gefälligkeit ich meinen öffentlichen Dank abzustatten, mich verpflichtet halte.

Ich getraue mir endlich zu schmeicheln, die Versuche mit Genauigkeit angestellt zu haben. Jeder ward einzeln, öfter, und unter gleichen sowohl, als unter abgeänderten Umständen wiederholt, um zu richtigen Resultaten zu gelangen, und den Täuschungen möglichst vorzubeugen, die bei chemischen Untersuchungen nur zu leicht statt finden.

Freyburg im Breisgau im April 1809.

Inhalt.

Seite

Erfindung der Blausäure. Bemerkungen hierüber. 1

Vorbereitung des Berlinerblaues zu chemischen Versuchen. 5

Ueber die Blausäure an sich. 7

Verbindung der Blausäure mit den Alkalien und Erden. 33

Verbindungen der blausauren Alkalien und Erden mit blausauren Metalloxiden. 48

Verbindungen der Blausäure mit den Metallen. 74

Dreifache Verbindungen zwischen Blausäure, Kali, Gold- Silber- und Kupfer-Oxide. . . . 97

Seite

Ueber die Gegenwart der Blausäure in Pflanzen. 105

Wirkung der Blausäure auf den thierischen Organismus. 121

Erfindung der Blausäure.

Bemerkungen hierüber.

Die erste Entdeckung einer blausauren Verbindung, des blausauren Eisens nämlich, verdanken wir dem Zufall, wie so viele andere Erfindungen in der Chemie. — Dem Farbenfabrikanten Diesbach in Berlin hatte der Chemiker Dippel Kali geliehen, über das er öfters sein thierisches Oehl abgezogen hatte. Diesbach bediente sich dieses Kalis, um eine mit schwefelsaurem Eisen vermischte Farbenbrühe nieder zu schlagen, gerieth aber in kein geringes Erstaunen, als er einen dunkelblauen Niederschlag erhielt. Dippel dachte über die sonderbare Erscheinung nach, und bereitete diese blaue Farbe aufs Neue. Sie wurde darauf in den Berliner Miszellen angekündigt, doch ohne die Beschreibung ihrer Bereitung. *) Seit dieser Zeit gaben sich die Chemisten viele Mühe, ihre Verfertigung zu entdecken; aber erst im Jahre 1724 wurde

*) Notitia coerulei berolinensis nuper inventi, Miscel. berolin. 1710, Tom. I. pag. 380.

die dabei angewandte Verfahrungsart von dem Engländer Woodward bekannt gemacht. *) Nachher wurde ihre Bereitung sehr verbessert, ja selbst fabrikenmäßig betrieben, da der Gebrauch dieser Farbe ausgebreiteter wurde.

Länger denn funfzig Jahre blieb die Natur dieser eisenblaufärbenden Substanz gänzlich unbekannt. Man fand zwar, daß man allerdings auf andere Weise und mittelst anderer Stoffe, als durch Anwendung des Blutes, dahin gelangen könnte, dem Kali die Eigenschaft mitzutheilen, das Eisen aus seinen Auflösungen blau zu fällen. Brown erzeugte diese eisenblaufärbende Substanz durch Kalzination einer Mischung von Fleisch und Kali; Geoffroy fand, daß sich zu diesem Zwecke auch Wolle, Hörner, Meerschwämme, u. s. w. anwenden ließen. Beide Gelehrte hielten die blaue Farbe für einen phlogistischen oder gleichsam bituminösen Theil des Eisens, der vermittelst der Blutlauge entwickelt, und durch die Alaunerde fixirt würde. Der Abbe Menon sah den blauen Eisenniederschlag gar als ein höchst reines, von allen Beimischungen geschiedenes Eisen an.

Erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde durch Macquer ein bedeutender Schritt zur nähern Kenntniß dieser Substanz gethan. Dieser berühmte Scheidekünstler endeckte die Entfärbung des Berlinerblaues durch die Alkalien, indem man das gepulverte Blau mit Aezkalilauge digerirte; durch diese Operation verlor das Kali seine Kaustizität und übrigen alkalischen Eigenschaften, und schlug die Eisenauflösungen auf der

*) Woodward praeparatio coerulei prussiaci e Germania missi. Philosoph. Transactions. Nro. 381, pag. 16. 1724.

Stelle als reines Blau nieder. Nach dieser Erscheinung glaubte er, daß bei Bereitung der Blutlauge das Kali sich mit einer Modifikation des Brennstoffes verbände, und, nach seinem Ausdrucke, phlogistizirt würde. Doch wäre die Blutlauge bei weitem noch nicht hinreichend mit dem brennbaren Wesen gesättigt; aus diesem Grunde schlüge sie auch das Eisengrün nieder, weil gelber Eisenocher mit dem blauen Niederschlage vermischt wäre; man könnte sie aber durch Digeriren über Berlinerblau noch gänzlich sättigen. Bei dem Prozeß des Niederschlagens trage das phlogistizirte Kali sein Phlogiston auf das Eisen über, und dieß erfolge durch doppelte Verwandschaft, indem einfache nicht hinreichte, den färbenden Brennstoff von dem Kali zu trennen.

Die Abhandlung, worinn Macquer diese Theorie aufstellte, wurde von ihm im Jahre 1752 der Akademie der Wissenschaften zu Paris vorgelegt, und ihren Denkschriften einverleibt.

Macquers Theorie wurde beinahe von allen Chemisten mit großem Beifalle aufgenommen, und nur wenig daran geändert. Selbst neue Versuche, die zu einer nähern Kenntniß dieser Substanz hätten führen können, geschahen selten. Blos wurde noch entdeckt, daß eine Menge Substanzen die Eigenschaft hätten, durch Behandlung mit Kali im Glühefeuer sogenannte Blutlauge zu liefern. Nun machte man Versuche mit Erdharzen, Steinkohlen, brandigten Oehlen, einigen Pflanzen, und Pflanzenkohlen, z. B. mit Schwämmen, u. s. w. und gelangte zu ähnlichen Resultaten.

Dem vortrefflichen Scheele, der die Chemie mit so vielen wichtigen Entdeckungen bereicherte, verdanken wir eigentlich die erste bestimmte Kenntniß der Natur der ei-

senblaufärbenden Substanz. Seine Versuche legte er im Jahre 1782 der Schwedischen Akademie der Wissenschaften vor. Durch diese belehrt, betrachtete er den färbenden Stoff des Berlinerblaus als eine Säure eigener Art. Für ihre Bestandtheile gab er flüchtiges Laugensalz, Luftsäure und Phlogiston an, oder auch flüchtiges Laugensalz, und eine zarte kohlige Materie. *) Seine Abhandlung über die Blausäure und ihre Verbindungen bleibt immer einer der wichtigsten Beiträge zu ihrer Geschichte, so wie auch die übrigen uns, von ihm hinterlassenen Schriften durch ihre Trefflichkeit diesem Gelehrten einen ewigen Namen in dem wissenschaftlichen Gebiete der Chemie zusichern.

Seit den raschen Fortschritten der Chemie in den letzten Jahrzehenden, wurde auch manche Erfahrung, welche die Blausäure und blausauren Verbindungen betrifft, in ein helleres Licht gesezt. Viele sehr schäzbare Beiträge lieferten uns Westrumb, Hassenfratz, Berthollet, Fourcroy, Buchholz, Tromsdorf, Clouet, Vauquelin, Proust, u. a. m.

Der unpassende, seit Scheeles Zeiten angenommene Name, Berlinerblausäure, wurde später in den noch weniger passenden: Blausäure, abgekürzt, der jezt beinahe allgemein von den Chemikern angenommen ist. — Hermbstädt giebt ihr den Namen zootische Säure. Früher wurde sie auch wohl Blutlaugensäure, färbende Säure, färbender Stoff des Berlinerblaus, preußische Säure, u. s. w. genannt. Die Franzosen haben den Namen Acide prussique beibehalten, auch in der Lateinischen Terminologie heißt sie Acidum borussicum. —

*) Neue Abhandlungen der Schwedischen Akademie der Wissenschaften B. 4. S. 40.

Vorbereitung

des Berlinerblaues zu chemischen Versuchen.

Zur Bereitung der Blausäure, wie beinahe zu allen, diesen Stoff betreffenden, Versuchen, ist Berlinerblau ein Hauptmaterial. Jenes, welches durch fabrikmäßige Arbeit gewonnen wird, so wie es im Handel vorkömmt, ist niemals rein, und in solcher Eigenschaft zu genauen Versuchen nicht wohl zu gebrauchen. Die bessern Sorten kommen in viereckigten, leichten Stücken vor, sie sind von schöner, dunkelblauer Farbe, die im Bruch etwas ins kupferfarbigte spielt. Außer der Thonerde, die dieses Material, seiner Bereitungsart zufolge, nothwendig enthält, und deren Menge, jenachdem die Sorte mehr oder minder fein ist, von 0,30 bis 0,80 steigt, findet man es fast immer mit überschüssigen rothen Eisenoxide, schwefelsaurem, salzsaurem und blausaurem Kali verunreinigt. Nicht selten enthält es noch kohlensauren und phosphorsauren Kalk. Alle diese fremdartigen Beimischungen rühren mehr oder weniger von der Nachlässigkeit der Fabrikanten in Verfertigung und vorzüglich im Auswaschen des Blaues her; öfters wird es auch vorsätzlich verfälscht. Ich hatte selbst Berlinerblau unter Händen, das gegen 0,30 Mehl, oder Stärke enthielt. Nicht leicht hätte Jemand dieß der Farbe und dem Ansehen nach vermuthet; allein es zeigt sich durch den unverhältnißmäßigen Verlust an Gewichte, den es beim Ausglühen einer Probe erleidet, so wie durch die Erscheinung, daß es beim Kochen mit Wasser schleimigt wird, und dieser Schleim sich in einiger Zeit, gleich andern vegetabilischen Stoffen, mit Schimmel überzieht. Berlinerblau von solcher Beschaffenheit ist gar nicht zu ge-

brauchen; überhaupt ist immer mehr Vortheil dabei, zum chemischen Gebrauche die feinern Sorten anzuwenden.

Auf jeden Fall muß das Berlinerblau zuerst mit Säure digerirt, und dann hinreichend mit Wasser ausgewaschen werden, wenn man es zum chemischen Gebrauche tüchtig machen will. Salzsäure entspricht dieser Absicht am besten, da sie nach meinen Versuchen dem Blau die Thonerde weit schneller entzieht, und ein auflöslicheres Salz damit bildet, als die Schwefelsäure. Auch kömmt hier in Betrachtung, daß der, dem Blau gewöhnlich anklebende, kohlensaure Kalk gänzlich, und der phosphorsaure zum Theil bei Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk übergehet, eine Umwandlung, die bei mancher Arbeit Störungen verursachen würde. Das Verhältniß der Salzsäure zum Berlinerblau ist nach dessen Güte verschieden, gewöhnlich ist auf zwei Theile Blau ein Theil mäßig konzentrirter Säure hinreichend.

Wenn man ein blausaures Eisen hat, welches von den eben erwähnten Kalksätzen frei ist; so kann man sich auch einer in ökonomischer Hinsicht vortheilhafteren Mischung von Schwefelsäure und salzsaurem Natron bedienen. Man nehme zum Beispiel drei Theile fein gepülvertes Berlinerblau, vermische es mit zwei Theilen salzsauren Natrum und sechs Theilen Wasser, und füge dem Gemenge noch einen Theil konzentrirte Schwefelsäure zu. Die Schwefelsäure wird sich des Natrums bemächtigen, und die Salzsäure hingegen an die Thonerde, und an das überschüssige Eisenoxid u. s. w. des Berlinerblaues treten. Nach einer Digestion von ohngefähr 24 Stunden süße man den nun höchst dunkelblauen Rückstand zuerst mit kochendem, dann mit kaltem Wasser so lange aus, bis von dem ablaufenden Wasser die salzsaure Baryt- und

salpetersaure Silberauflösung nicht mehr getrübt werden. Zu meinen Versuchen bediente ich mich immer eines auf diese Art zubereiteten Blaues.

Bei dem Gange vorliegender Versuche wird uns zuerst die Blausäure, und ihre verschiedene Bereitungsarten, dann ihre Verbindungen mit Alkalien, Erden, und Metallen, ihre Anwesenheit in verschiedenen Pflanzen, und endlich ihre Wirkung auf den thierischen Organismus beschäftigen.

Ueber die Blausäure an sich.

Vier Unzen blausaures Eisenkali wurde fein gepülvert in eine geräumige Retorte gethan, mit zwei Unzen Nordhäuser Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt war, übergossen, und sogleich eine Vorlage angelegt, worinn vier Unzen destillirtes Wasser enthalten waren. Die Fugen wurden genau mit Blase verklebt, und so lange gelindes Feuer gegeben, als noch Flüßigkeit überging. Nach Erhaltung und Auseinandernehmung des Destillirapparats fand sich nun die Blausäure in flüssiger Gestalt in der Vorlage. Der Geruch war höchst erstickend, den bitteren Mandeln ähnlich, doch zugleich etwas schweflicht, auch trübte sie die salzsaure Baryt-Auflösung, und röthete das Lacmuspapier. Sie war also durch etwas mit übergegangene Schwefelsäure verunreinigt. Um sie davon zu befreien, wurde sie von Neuem über etwas gebrannte Talkerde abgezogen.

Blausäure, die auf diese Art bereitet wird, hat folgende Eigenschaften:

1) Sie ist Wasserklar, und verändert weder Lacmus- noch Curcumätinktur.

2) Der Geruch ist auf eine schwer zu beschreibende Weise

erstikkend, den bittern Mandeln, oder dem Kirschlorber ähnlich, der Geschmak anfangs fade, dann aber beissend und bitter, gleich einem höchstkonzentrirten Kirschlorbeerwasser; jedoch bei weitem stärker.

3) Keine Auflösung irgend einer Erde in einer Säure wird durch sie getrübt.

4) Eben so wenig werden die Auflösungen der Metalle dadurch verändert, ausgenommen salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilber.

5) Aus der wässerigen Lösung des Schwefelkalis wird der Schwefel bei der Mischung mit Blausäure niedergeschlagen.

6) Die geistige Saifenauflösung wird dadurch nicht im mindesten getrübt, oder verändert.

7) Durch äzende Kalilösung, die der Blausäure zugesezt wird, verschwindet ihr eigenthümlicher Geruch plözlich, indessen ist die alkalische Reaktion gegen Pflanzenfarben gar nicht vermindert; dasselbe geschieht durch reines Natrum, Ammonium, Kalk, Baryt und Strontian. Eben diese Stoffe, in vollkommen kohlensaurem Zustande angewendet, bringen bei der Blausäure nicht die mindeste Veränderung hervor.

Solche charakteristische Eigenschaften besizt die Blausäure immer, sie mag nun auf diese oder jede andere Art bereitet seyn, vorausgesezt, daß sie rein ist.

Scheele, in seiner Abhandlung über die Blausäure,*) sagt, sie zerlege die Saifenauflösung wie die übrigen Säuren es thun. Nach meiner Erfahrung muß ich

---

*) Sämmtliche Werke herausgegeben von Hermbstädt, B. 2. S. 321.

das Gegentheil behaupten, so oft ich auch den Versuch mit Blausäure, die ich auf verschiedenen Wegen erhalten hatte, wiederholte. Mir schien dieß um so mehr befremdend, da die nämliche Säure die Schwefelkalilösung zerlegte. Es läßt sich doch auch nicht wohl annehmen, das Oel sei nicht dem Kali näher verwandt, als Schwefel.

Die, auf angegebene Weise erhaltene Blausäure ist vollkommen rein, es bleibt eine der vortheilhaftesten Methoden, sich dieselbe auf diesem Wege zu verschaffen. Nöthig ist es nicht, ein chemisch reines blausaures Kali hiezu anzuwenden. Von dem ihm anklebenden schwefelsauren und salzsauren Kali wird bei der Destillation mit Schwefelsäure nur das salzsaure Kali zersezt; wenn man alsdann der übergetriebenen Flüssigkeit eine hinreichende Menge mit Wasser angeriebener, gebrannter Talkerde zusezt: so erhält man die Blausäure bei der zweiten Destillation ganz rein. Nur hüte man sich, nicht mehr Talkerde zuzusetzen, als gerade zur Sättigung der freien Salz- oder Schwefelsäure nothwendig ist, weil im entgegengesezten Falle die überschüssige Erde sich mit der Blausäure verbinden, und die gebildete blausaure Talkerde bei der Destillation zersezt werden würde; durch diese Operation käme man in den Fall, die Blausäure mit Ammonium verunreinigt zu erhalten.

Zur Gewinnung der reinen Blausäure wird auch öfters die von Scheele angegebene Methode angewendet. Nach seiner Vorschrift werden zwei Theile Berlinerblau mit einem Theil rothen Quecksilberoxide und sechs Theilen Wassers einige Zeit gekocht, der abfiltrirten Flüssigkeit 1 1/2 Theil Eisenfeile, und 3/4 Theile konzentrirte Schwefelsäure zugesezt, nnd endlich von dieser Mischung in einer Retorte der 4te Theil übergezogen. Das Destillat

wird dann nochmals über etwas Kreide abgezogen, um die etwa anhängende freie Schwefelsäure zu trennen. *)

In diesem Versuche entzieht das rothe Quecksilberoxid dem blausauren Eisen kraft näherer Verwandschaft die Blausäure; das gebildete blausaure Quecksilber bleibt aufgelöst. Kömmt dieses nun mit metallischem Eisen und Schwefelsäure in Berührung, so oxidirt sich das Eisen auf Kosten des Quecksilberoxides, das oxidirte Eisen wird sogleich von der Schwefelsäure aufgenommen, das Quecksilber hingegen erscheint reducirt. Hierdurch wird die Blausäure in Freiheit gesetzt, und entweicht größtentheils gasförmig, weswegen auch jederzeit etwas Wasser vorgeschlagen sein muß. Um dieses Verfahren zu prüfen, löste ich zwei Unzen blausaures Quecksilber in zwölf Unzen Wasser, die Lösung wurde mit in eine Retorte auf vier Unzen ausgewaschene reine Eisenspäne gegossen, und 1 1/2 Unzen konzentrirte Schwefelsäure hinzugefügt. In der angefügten geräumigen Vorlage waren 4 Unzen destillirtes Wasser enthalten. Ohngefähr eben so viel wurde bei gelindem Feuer herübergezogen, und das auf Schwefelsäure reagirende Destillat nochmals über etwas reine Talkerde rektifizirt. Die auf diese Art erhaltene Säure war von der vorigen keineswegs verschieden. Beide Bereitungsmethoden gewähren einen gleich günstigen Erfolg. Wünscht man aber sich die Blausäure in Menge zu verschaffen, so ist die erste Methode in ökonomischer Hinsicht vortheilhafter, als die zweite, bei welcher rothes Quecksilberoxid erforderlich ist.

Diese zwei Methoden werden gewöhnlich angewendet, um eine reine Blausäure zu erhalten; sie sind auch wirklich

*) Scheele a. a. O. B. 3. S. 265.

die ergiebigsten und vortheilhaftesten. Fourcroy hat zwar eine andere vorgeschlagen, deren wir bald erwähnen werden, sie schien mir aber den günstigen Erfolg, den er anrühmt, nicht zu gewähren.

Bedient man sich zur Ausscheidung der Blausäure aus dem blausauren Kali der konzentrirten Schwefelsäure, und schlägt kein Wasser in der Vorlage vor, so erhält man die Blausäure in Gasgestalt. Man muß also hier einen pneumatischen Apparat anwenden, der mit Quecksilber gefüllt ist, da das Wasser und andere Flüssigkeiten das blausaure Gas begierig absorbiren. Um das Gas völlig rein zu erhalten, thut man indessen besser, kristallisirtes blausaures Quecksilber mit möglichst entwässerter Salzsäure zu behandeln, weil auf dem ersten Wege die Schwefelsäure zum Theil zersetzt, folglich das blausaure Gas mit schweflicht saurem verunreinigt wird.

Das blausaure Gas ist leicht entzündlich, mit athmosphärischer Luft, und noch mehr mit Sauerstoffgas gemischt, detonirt es heftig. Entwickelt man es in einem Glase mit enger Mündung aus einer Mischung von Schwefelsäure und blausaurem Kali vermittelst erhöhter Temperatur, und entzündet das Gas während dem Entweichen, so hat man den angenehmen Anblick einer gelblicht, blau und roth gemischten Flamme, welche bis zur gänzlichen Zersetzung des blausauren Eisenkalis anhält.

Das blausaure Gas wird nicht nur vom Wasser verschluckt, sondern auch vom Alkohol in beträchtlicher Menge aufgenommen.

Die mit Wasser bereitete Blausäure läßt sich ohne Aenderung ihrer Natur nicht lange aufbewahren. Sie verliert ihre Wasserklare Farbe, wird zuerst gelb, dann hellbraun, und setzt einen dunkelbraunen Satz ab. Je

konzentrirter die Säure ist, desto schneller geschieht diese Aenderung, und es braucht hierzu warlich keine Zeit von vier bis fünf Monaten, wie Proust sagt, *) schon eine Zeit von zwei, drei Wochen ist hinreichend. Das Glas, worin die Blausäure aufbewahrt wird, mag noch so gut geschlossen, und ganz vor dem Zutritt des Lichtes bewahrt sein, die Zersetzung wird dadurch keineswegs verhindert.

Unterwirft man die Flüssigkeit der Untersuchung, so findet man an ihr ganz andere Eigenschaften. Der Geruch ist bei weitem nicht mehr so durchdringend, als bei der reinen Blausäure, sie reagirt auf das Kurkumäpapier alkalisch, und fällt nun die Metallösungen, die sie vorhin nicht veränderte. Wird ihr etwas Salzsäure zugesezt, und aus einer Retorte destillirt, so findet sich in der Vorlage wieder reine Blausäure, in dem Rückstande aber salzsaures Ammonium, nebst etwas Kohle.

Der oben erwähnte braune Bodensatz wurde mit Wasser ausgewaschen. Er scheint nicht gänzlich in demselben unauflöslich zu sein; wenigstens die ersten Aufgüsse wurden gelblich gefärbt. Nach dieser Behandlung liefert er bei der Destillation kein blausaures Ammonium mehr, wie dieß Proust **) anführt, wohl aber bei Behandlung mit Kali im Glühefeuer, und Niederschlagen mit grünem, schwefelsaurem Eisen, blausaures Eisen.

In einer Retorte für sich geglüht, bleibt von dem braunen Rückstande eine Kohle zurück, die nun bei Behandlung mit Kali keine Spur von blausaurem Kali

*) Ueber die blausauren Verbindungen in Gehlens Journal für Chemie und Physik. 3r B. pag. 384.

**) a. a. O.

mehr liefert, und in offenem Feuer ohne Rückstand verglimmt.

Manche Chemiker waren der Meinung, der braune Rückstand enthalte Eisen, oder sei wohl gar bloßes Eisenoxid, weil die Blausäure nie eisenfrei erhalten werden könnte. Um dieses zu prüfen wurden dreißig Grane des braunen Rückstandes ausgeglüht, alsdann mit reiner Salzsäure einige Stunden digerirt. Die abfiltrirte Säure wurde mit Kali abgestumpft, und die eine Hälfte mit Galläpfeltinktur, die andere mit blausaurem Eisenkali geprüft. Es zeigte sich, wie zu erwarten war, keine Spur von Eisengehalt. Auch habe ich nie beobachtet, daß reine Blausäure, sogar nach jahrelangem Aufbewahren, Berlinerblau fallen ließ, wie dieß Simon *) bemerkt haben will. Kurz, die Blausäure ist bei gehöriger Bereitung, sie mag nun aus dem blausauren Eisenkali, oder, nach Scheelischer Methode, aus blausaurem Quecksilber verfertigt worden sein, völlig eisenfrei.

Hat man auf die oben angegebene Art die Blausäure durch Destillation mit etwas Säure von der Kohle und dem Ammonium gereinigt, so zersetzt sie sich nach einiger Zeit aufs Neue, und so wird sie endlich bei wiederholter Behandlung gänzlich in Ammonium und stikstoffhaltige Kohle zerlegt.

Da nun die Bestandtheile des Ammoniums Stickstoff und Wasserstoff sind, so folgt hieraus nothwendig, daß die Blausäure aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehe. Sauerstoff hat sich bei dieser freiwilligen Zersetzung der Blausäure keiner gezeigt; das entstandene Am-

*) Ueber das blausaure Quecksilber, in Scherers Journal der Chemie 8r Band, S. 53.

monium enthält keine Spur von Kohlensäure, wie mich die Prüfung mit Kalkwasser überzeugte. Auch möchte ich aus noch andern, unten anzuführenden Gründen am ersten der Meinung Berthollets beitreten, daß die Blausäure keinen Sauerstoff enthalte.

Westrumb ist der Meinung, Phosphor sei ein Bestandtheil der Blausäure. *) In dem blausauren Kali konnte ich nie eine Spur von Phosphorsäure finden, wenn ich es aus gehörig mit Salzsäure ausgewaschenem blausaurem Eisen bereitet hatte. Wohl aber fand ich in dem käuflichen Berlinerblau zuweilen phosphorsaures Eisen, welches seinen Ursprung zweifels ohne aus der thierischen Kohle hat, die zur Bereitung der Blutlauge dient, wie dieß auch Proust anführt. **)

Um auch die Blausäure selbst in dieser Hinsicht zu untersuchen, so wurden zwei Unzen möglichst konzentrirter liquider Blausäure einem Strome von oxidirtsalzsaurem Gase so lange ausgesetzt, bis der Geruch gänzlich verschwunden war, und eine mit Kali gesättigte Probe mit grünem schwefelsaurem Eisen kein Blau mehr lieferte. Die ganze Flüssigkeit wurde nun mit Ammonium neutralisirt, und mit Kalkwasser, essigsaurem Kalk, und salzsaurem Blei auf Phosphorsäure geprüft, — es zeigte sich aber keine Spur davon. In diesem Versuche hätte der Phosphor der Umwandlung in Phosphorsäure nicht entgehen können, wenn er wirklich in der Blausäure gegenwärtig wäre. Eben so wird man niemals in blausauren Verbindungen Phosphor oder Phosphorsäure entdecken, wenn man mit

*) Westrumbs phisikalisch chemische Abhandlungen, 1r B. 2s Hft. 2r B. 2s Hft.

**) A. a. O. S. 589.

reinen Materialien gearbeitet hat. Wahrscheinlich hatte Westrumb diese Vorsicht nicht beobachtet, sonst würde er nicht auf irrige Resultate gekommen seyn.

Die blausauren Verbindungen mit Alkalien, Erden, Metallen werden alle in erhöhter Temperatur zersezt, und bestätigen die Resultate vollkommen, die uns die freiwillige Dekomponirung der liquiden Blausäure geliefert haben. Alle geben bei der Destillation Ammonium, mit noch unzersetzter Blausäure verbunden, und Kohle im Rückstand. Die Verbindungen der Blausäure mit den Metalloxiden geben über dieß noch eine beträchtliche Menge mit Kohlensäure gemischtes Kohlenoxidgas, wobei das Metalloxid mehr oder weniger der Reduktion nahe gebracht wird. Weit weniger von diesen Gasarten liefern die blausauren Alkalien und Erden, und im Verhältnisse weniger, als sie vor der Destillation möglichst getrocknet sind; hingegen bleibt im Rückstande mehr Kohle.

Einige der blausauren Metalloxide erzeugen bei der trockenen Destillation auch brenzlichtes Oel, doch geschieht dieß bei den wenigsten. Auch erfordern die blausauren Metalle eine beträchtlich geringere Hitze zu ihrer Zersetzung, als die blausauren Alkalien. Man mag übrigens jede beliebige blausaure Verbindung durch erhöhte Temperatur, durch Säuren, oder auf jedem andern Wege zerstören, die Blausäure wird sich immer in Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff trennen; vergebens wird man durch die genaueste Analyse einen andern konstituirenden Bestandtheil ihrer Basis zu finden sich bemühen.

Dieß sind die Resultate der Zersetzung der Blausäure. Die synthetische Methode bekräftigt uns dieselben vollkommen. Die entscheidendsten Versuche hierüber hat Clouet angegeben. Er fand, daß Ammoniumgas in

einer Porzellanröhre über glühende Kohlen geleitet, blausaures Gas lieferte. *) Es geschieht also hier eine wahre chemische Verbindung des Stickstoffs und Wasserstoffes, des Ammoniums mit dem Kohlenstoffe der glühenden Kohlen, in solch einem Verhältnisse, daß Blausäure gebildet wird. Dieser interessante Versuch schon allein widerlegt die Meinung derjenigen Chemiker, welche Phosphor oder gar Eisen als einen Bestandtheil der Blausäure ansahen. Das Gelingen dieses Versuchs ist übrigens nicht ohne Schwierigkeiten. Eine nothwendige Bedingung des günstigen Erfolges scheint die starke Glühhitze der, die Kohlen enthaltenden, Porzellanröhre zu sein.

Man vergleiche die Versuche Bonjour's. **) Leichter gelingt die direkte Zusammensetzung der Blausäure aus Ammonium und Kohle, wenn salzsaures oder schwefelsaures Ammonium mit einem Zusatz von Bleiglätte oder Kalk mit Kohle gemengt, und in einer mit einem pneumatischen Apparat versehenen Retorte dem Glühefeuer ausgesetzt wird. Offenbar dient der Zusatz von Kalk oder Bleioxid nur dazu, durch Bindung der Säure das Ammonium frey zu machen, welches dann in Berührung der glühenden Kohlen Blausäure bildet. Es scheint also in dieser Hinsicht gleichgültig zu sein, ob man Kalk oder das Oxid von Blei oder irgend einem andern Metalle wählt, insoferne es nur tauglich ist, das ammonialische Mittelsalz zu zersetzen, und mit dessen Säure eine nicht flüchtige Verbindung einzugehen.

Indessen behaupten mehrere Chemiker z. B. Vauquelin, Schrader ***) bei der Behandlung des salzsauren

*) Crells chemische Annalen 1796 1r B. S. 45.

**) Scheerers Journal der Chemie, 2r B. S. 622.

***) Scherers Journal der Chemie 2r B. S. 626 — 629.

Ammoniums mit Kalk eine weit geringere Ausbeute an Blausäure erhalten zu haben, als caeteris paribus mit Bleiglätte; ja er giebt das Verhältniß des blausauren Eisens wie 6 zu 1 an. Dieser Chemiker und andere mehr scheinen nicht ungeneigt, die größere Menge der erhaltenen Blausäure dem Sauerstoffe des Metalloxides zuzuschreiben, und hieraus zu schließen, die Blausäure enthalte Sauerstoff, oder ihre Erzeugung werde doch durch sauerstoffhaltige Substanzen befördert.

Meinen wiederholten Versuchen nach kann ich dieser Meinung nicht beipflichten. Es ist wahr, wie ich mich selbst überzeugt habe, daß man bei Anwendung des Kalks weniger Blausäure erhält, als vermittelst Bleiglätte, doch nicht in dem Verhältnisse von 1. zu 6. Am besten gelang mir der Versuch auf folgende Art:

Vierhundert Grane möglichst trockenes salzsaures Ammonium, zweihundert Grane Bleiglätte, achthundert Grane frisch ausgeglühte Kohle wurden zum feinsten Pulver vermengt. Eine kleine wohlbeschlagene gläserne Retorte wurde nun einen Zoll hoch mit Kohlenstaub gefüllt, dann wurde die eben angeführte Mischung hinzugefügt, und endlich noch mit einer starken Lage Kohlenpulver bedeckt. Die pneumatische Röhre wurde gehörig angekittet, in ein Glas mit acht Unzen destillirtem Wasser geführt, und die Retorte dem offenen Feuer eines Windofens ausgesezt, welches so schnell, als es geschehen konnte, verstärkt wurde. Anfänglich erschien die atmosphärische Luft der Gefäße, und erst bei einer Hitze, die an das Rothglühen gränzte, Ammoniumgas. Als die Retorte vollkommen glühte, gab sich sogleich blausaures Gas durch seinen durchdringenden Mandelgeruch zu erkennen. Das

Gas riß etwas Kohlenpulver mit sich, auch erschien ziemlich viel brandigtes Oel, welches sich auf der Oberfläche des vorgeschlagenen Wassers sammelte. Als die Gasentbindung aufhörte, wurde das Apparat aus einander genommen.

Die Mischung in der Retorte war gänzlich pulvrigt geblieben, hie und da zeigte sich gegen den Hals zu etwas angeflogenes, unzerseztes salzsaures Ammonium. Der Bauch der Retorte war durch das angehaltene Glühefeuer beinahe gänzlich in Reaumürsches Porzellain verwandelt. Das Wasser, in welches die pneumatische Röhre geleitet war, hatte eine gelblichte Farbe, einen scharfen Geschmack, und einen aus Ammonium, Blausäure, und brandichten Oele gemischten Geruch. Es wurde nun bis zur vollkommenen Sättigung eine Lösung des grünen schwefelsauren Eisens zugesezt, wodurch eine beträchtliche Menge eines grünen Niederschlages erhalten wurde. Nach dem Digeriren mit Salzsäure, und gehörigem Aussüßen erschien er treflich dunkelblau; scharf getrocknet betrug sein Gewicht 44 Grane. Dieß ist eine über viermal größere Menge blausaures Eisen, als Schrader in seinen Versuchen erhielt. *) Wahrscheinlich beruht dieses auf der größern Menge angewandten Kohlenstaubes, womit die Mischung in meinen Versuchen gänzlich umschüttet war, so, daß jedes Theilchen sich entwickelnden Ammoniumgases durch eine starke Schichte glühender Kohlen zu gehen gezwungen war.

Unternimmt man den nämlichen Versuch unter vollkommen gleichen Umständen, nur daß statt des Bleioxides ätzender Kalk angewendet wird, so bemerkt man ganz

*) Scherers Journal a. a. O. S. 629.

andere Erscheinungen. Schon ehe beinahe die Mischung die Temperatur des siedenden Wassers erreicht, fängt das Ammonium an, sich gasförmig zu entwickeln, und man mag auch das Feuer so schnell, als möglich, verstärken, so ist bis zum vollkommenen Glühen der Retorte schon das meiste entwichen. Es ist also klar, daß in diesem Versuche bei weitem nicht dieselbe Menge Blausäure sich bilden könne, als in dem vorigen, da die reine Kalkerde die ammonialischen Mittelsalze in einer weit niedrigern Temperatur zerlegt, als die Metalloxide; und das Ammonium nur mit der glühenden Kohle Blausäure zu bilden fähig ist. Dieß ist jedoch noch nicht der einzige Grund.

Wird nehmlich der Kalk in größerer Menge zugesezt, als gerade nöthig ist, das salzsaure Ammonium zu zerlegen, und dieß ist meistens der Fall, so untersuche man den Rückstand. Man wird hier nicht nur salzsauren Kalk, sondern bei der Prüfung mit grünem schwefelsaurem Eisen, noch rein blausauren Kalk finden, wenn anders das Glühefeuer nicht zu lange angehalten hat. Der überschüssige Kalk bindet nehmlich die Blausäure in dem Momente ihrer Entstehung, dies ist also eine zweite Ursache, der weit geringeren Menge Blausäure, die man aus angeführter Mischung erhält.

Wahr ist es, der blausaure Kalk, der sich hier bildet, zesezt sich bei anhaltendem Glühen auch wieder, aber dieß geschieht ebenfalls auf Kosten der Blausäure, die hierbei wieder in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Es ist also nicht nöthig, zur Erklärung der Resultate dieses Versuches den Sauerstoff des Metalloxides in Rechnung zu bringen.

Scheele hatte schon früher Versuche angestellt, die Blausäure durch direkte Zusammensetzung aus ihren Bestandtheilen zu erzeugen. Einer seiner Versuche, der seiner Absicht am besten entsprach, ist gewissermaßen dem Clouet'schen analog. Scheele entdeckte nehmlich, daß eine Mischung aus salzsaurem Ammonium, Kohle und Kali tauglich seie, durch Behandlung im Glühefeuer blausaures Kali zu liefern. Zum Gelingen dieses Versuches empfiehlt er ausdrücklich, eine Mischung von Kohlenpulver und Kali zuerst rothglühend zu machen, und dann ein Stück salzsaures Ammonium auf den Boden des Tiegels zu stoßen. *) Er mußte demnach bemerkt haben, daß, wenn jener Mischung das salzsaure Ammonium gleich von Anfang zugesezt wurde, das Ammonium sich noch eher verflüchtige, als die Temperatur die gehörige Höhe erreicht hatte, um eine Verbindung zwischen dem Stickstoffe und Wasserstoffe des Ammoniums, und dem Kohlenstoffe der Kohle zu gestatten.

Zieht man in Betrachtung, daß durch den Zusammentritt dieser drei Stoffe in der Glühhitze Blausäure entsteht, auch wenn die erwähnte Mischung in verschlossenen Gefäßen behandelt wird, daß die entstehende Blausäure von dem kräftigsten Desoxidationsmittel, der glühenden Kohle, umgeben ist, so wird man durch diese Erscheinungen genöthigt, der Blausäure den Sauerstoffgehalt abzusprechen. Es ist wahr, man erhält bei Zersetzung der blausauren metallischen und kalischen Verbindungen im Feuer jederzeit etwas Kohlensäure und Kohlenoxidgas. Bei den blausauren Metallen rühren diese Pro-

*) Neue Abhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften 1784, B. 4. S. 40.

dukte ohne Zweifel von den Oxiden her, welche ihren Sauerstoff an die Bestandtheile der Blausäure abtreten. Mehrere dieser Oxide werden sogar redicirt. z. B. Kupfer, Eisen, und dieß bei einer Temperatur, welche sonst bei den besten Reducirmitteln nicht hinreichend gewesen wäre. Jemehr ein Metalloxid Sauerstoff enthält, desto mehr liefert es im blausauren Zustande destillirt, die oben erwähnten Produkte, und so umgekehrt. Auf diese Weise liefert das blausaure Silber, dessen Oxid nur 0,09 Sauerstoff enthält, wenig Kohlensäure, und viel unzersezte Blausäure. Ganz entgegengesezt verhält sich z. B. blausaures Eisen und blausaures Kupfer.

Was die blausauren Alkalien betrifft, so möchte die bei ihrer Zersetzung erscheinende Kohlensäure, theils in adhärirender Feuchtigkeit, theils, wenn man die blausauren Eisenkalien anwendet, in der Zersetzung des schwarzen Eisenoxides ihren Grund haben; denn ich habe mich durch Versuche überzeugt, daß möglichst ausgetrocknetes blausaures Eisenkali, in einer kleinen Retorte behandelt, zwar etwas kohlensaures Kali im Rückstande hinterlasse, daß man aber auch reducirtes Eisen dabei finde, so, daß die hier entstandene Kohlensäure im Sauerstoffe des Eisenoxiduls ihren Ursprung hatte. Ein rein blausaures Kali von Kohlensäure frei im trockenen Zustande zu erhalten, ist vielleicht unmöglich, also kann mit diesem kein entscheidender Versuch vorgenommen werden. Das Hindurchtreiben blausauren Gases durch glühende gläserne Röhren, würde wohl die entscheidendsten Resultate in dieser Hinsicht liefern, wenn man ein vollkommen wasserfreies Gas anwendete; allein dies wäre vielleicht eben so schwer zu erhalten, als ein gänzlich trockenes salzsaures Gas.

Berthollets*) Meinung über den Sauerstoffgehalt der Blausäure scheint mir der Wahrheit am nächsten zu kommen, indem er ausdrücklich sagt, er könne das Dasein des Sauerstoffs in einer Substanz nicht annehmen, die, zusammengesezt aus den oxidabelsten Stoffen, eine so hohe Temperatur ertragen könne, ohne sich selbst zu zersetzen. Derselben Meinung ist Proust in seiner trefflichen Abhandlung**) aus ähnlichen Gründen.

Die Zersetzung der Blausäure und ihrer Verbindungen, und ihre Zusammensetzung nach dem Scheelschen und Clouetschen Versuche hat uns ihre Bestandtheile enthüllt. Es ist hieraus klar geworden, daß bei dem Zusammentritt von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff unter gewissen Verhältnissen und günstigen äußern Umständen Blausäure erzeugt werde, ohne daß übrigens der Zutritt des Sauerstoffs hiezu nöthig sei, und ohne daß man berechtigt wäre, ihn als Bestandtheil der Blausäure anzuerkennen.

Hieraus kann man schließen, daß zu Bereitung der Blausäure im Großen vorzüglich solche Substanzen fähig sind, welche die drei erwähnte Stoffe schon zusammen enthalten.

Zu dieser Absicht sind nun auch die thierischen Substanzen in verkohltem Zustande am vortheilhaftesten anzuwenden. Man benutzt auch dieselbe zum Behufe des technischen Gebrauches, zwar nicht zur Bereitung der Blausäure an sich, sondern zur Erhaltung eines unreinen blausauren Kalis, welches dann ferner zur Erhaltung des Berlinerblaues verwendet wird.

---

*) Essai de Statique chimique. T. 2. p. 266.

**) a. a. O. S. 578.

Heut zu Tage wendet man gewöhnlich zur Verfertigung dieser blauen Farbe die thierischen Kohlen an, welche bei der fabrikmäßigen Erzeugung des salzsauren Ammoniums abfallen. Früher bediente man sich meistens des getrockneten Blutes, woher noch die Benennung Blutlauge, Blutlaugensäure, u. s. w. herrühren. Wir werden weiter unten bei den Bereitungsarten der blausauren Alkalien zu diesem Gegenstande zurückkehren.

Fourcroy hat uns einen Weg angezeigt, die Blausäure umittelbar aus thierischen Stoffen zu erhalten. Wenn man seiner Angabe nach koagulirtes Serum mit mäßig starker Salpetersäure übergießt, so entwickelt sich im Anfange etwas Stickgas, nachher aber folgt blausaures Gas. *) Er hält dieses Verfahren für eben so vortheilhaft, und einfacher, als die früher, von Scheele und anderen angegebenen Methoden. Mir hat bei eigener Wiederholung dieses Versuches der Erfolg nicht so günstig geschienen. Man erhält auf diese Art sehr wenig Blausäure, und es bedarf einer großen Menge thierischen Stoffes und Salpetersäure, um nur einige Unzen mit blausaurem Gas vollkommen angeschwängertes Wasser oder Alkohol zu erhalten.

Ich berühre hier nur kurz einige Versuche, die theils von Westrumb selbst, theils von seinen Anhängern angestellt wurden, um den Phosphor als einen Mischungstheil der Blausäure auf synthetischem Wege zu erweisen. So sollte Phosphor bei Behandlung mit Salpetersäure, und phosphorsaure Kalien bei Behandlung mit Kohlenstaub im Glühefeuer und Fällung durch schwefelsaures Ei-

*) Systeme des connaissances chimique, Paris. T. IX. p. 86.

sen, etwas Blausäure und blausaures Eisen geliefert haben. Der erste Versuch giebt keine Spur von Blausäure, bei den zweiten erhält man zwar öfters einen grünblauen Niederschlag, der sich aber in Säure wieder auflöst, und bei genauerer Prüfung als phosphorsaures Eisen sich zu erkennen giebt. Es ist durch Fourcroy's und Vauquelin's Untersuchungen bekannt, daß phosphorsaures Eisen auf einem gewissen Grade der Oxidation blau erscheint. Diese Farbe geht durch Glühen wegen höherer Oxidation, und durch Behandlung mit Kalien wegen Entziehung eines Theiles Säure, in die rothgelbe über; Eigenschaften, die bei Mangel einer Prüfung durch Säuren, leicht auf die Meinung bringen konnten, als sei blausaures Eisen mit im Spiele.

Ich muß hier auch noch eines merkwürdigen Versuches von Buchholz erwähnen. Als er kohlensauren Baryt im Feuer behandelte, um nach Pelletiers Methode den reinen Baryt darzustellen, erhielt er nebst dem Kohlenoxidgas auch blausaures Gas. *) Buchholz meint, es müsse hier eine theilweise Zerlegung des Baryts vorgegangen sein, dessen Stickstoff mit dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe der Kohle blausaures Gas gebildet hätte. Buchholz'ens Genauigkeit als Chemiker ist zu bekannt, als daß man in die Richtigkeit seiner Beobachtung Zweifel setzen könnte. Doch ist es sonderbar, daß bei den vielen Versuchen anderer, die theils für die Darstellung des Aezbaryts, theils zur Untersuchung des Kohlenoxidgases auf ähnliche Weise, und mit denselben Materialien angestellt wurden, diese Erscheinung von Niemand beoachtet ward,

---

*) Crells chemische Annalen 1801 B. 2. S. 369.

da doch das blausaure Gas durch seinen durchdringenden Geruch sich auch den unaufmerksamsten Beobachter auf der Stelle ankündet. Ich habe diesen Versuch auf dieselbe Art wiederholt, ließ aber die pneumatische Röhre in Alkohol gehen, weil dieser das blausaure Gas leichter absorbirt. Nach vollendeter Gasentbindung wurde der Alkohol auf gehörige Weise mit Kali, grünen schwefelsaurem Eisen, u. s. w. geprüft, es zeigte sich aber meiner Beobachtung zufolge keine Spur von Berlinerblau.

Wir haben die Frage, ob die Blausäure Sauerstoff enthalte, verneinend beantwortet. Eine andere Frage ist es, ob die Blausäure durch gehörige Behandlung Sauerstoff aufnehmen könne, d. h. ob sie einer Oxigenation fähig sei? Berthollet hat schon vor längerer Zeit über diesen Gegenstand Versuche angestellt. Er fand, daß die Blausäure oxidirte Salzsäure zerlege, und ihren Sauerstoff aufnehme. Sie erhalte hiedurch einen eigenen Geruch, und schlüge das Eisen nicht mehr blau, sondern grün aus seinen Auflösungen nieder. Dieser Niederschlag sei in Säuren auflösbar, werde aber, wenn er den Sonnenstralen ausgesezt, oder mit schweflichter Säure und andern desoxidirenden Mitteln behandelt sei, wieder zu gewöhnlichem blausaurem Eisen. Setze man aber der Blausäure noch mehr oxidirte Salzsäure zu, und ließe sie dann an der Sonne stehen, so verbinde sie sich nicht mehr mit dem Wasser, sondern erhalte die Gestalt eines schweren aromatischen Oels, welches im Wasser zu Boden sinke. In diesem Zustande sei sie sehr flüchtig, und verwandle sich durch langes Stehen an der Sonne endlich in kleine weiße kristallinische Nadeln. Bei der Mischung dieser oxidirten Blausäure mit Kalien entwickle sich sogleich

kaustisches Ammonium, das Kali ist nun kohlensauer geworden, die Blausäure aber gänzlich zerstört. *)

Ich weiß nicht wie es kam, daß mir alle Versuche, die Blausäure zu oxigeniren, mißlangen. Ich ließ oxidirt salzsaures Gas in verschiedenen quantitativen Verhältnissen durch liquide Blausäure in eben so verschiedene Mengen strömen. Wurde der Versuch lange genug fortgesezt, so war die Blausäure gänzlich zerstört. Anfänglich entwickelte sich beständig kohlensaures Gas, und in der Flüssigkeit fand sich salzsaures Ammonium, späterhin, wenn aller Kohlenstoff in Kohlensäure umgewandelt war, wurde auch das Ammonium durch die oxidirte Salzsäure zerlegt, und in dem Rückstande fand sich blos Salzsäure. Dieß ist das endliche Resultat der Behandlung der Blausäure mit oxidirt salzsaurem Gas. Ich mochte aber die liquide Blausäure in jedem beliebigen Zeitpunkte abnehmen, so fand ich die Zersetzung soweit gediehen, als der Zeit nach geschehen konnte, d. h. ich fand noch unzersezte Blausäure mit salzsaurem Ammonium gemengt, wie ich mich hievon durch Zusatz von ein wenig äzendem Kali und Destillation überzeugte; in der Retorte war salzsaures Kali, und in der Vorlage blausaures Ammonium enthalten. Dieß scheint keine günstige Ansicht für die Oxigenirung der Blausäure zu gewähren. In der That konnte ich niemals Bildung einer ölartigen Substanz, noch sonst eine Veränderung bewirken, als ich Blausäure den Sonnenstrahlen aussezte, durch welche in verschiedenen Mengen oxidirt salzsaures Gas geströmt war. Eben so fruchtlos lief ein Versuch ab, eine Mischung von zwei Theilen schwarzem Magnesiumoxide, vier Theilen blausaurem Eisenkali,

*) Annales de Chimie, T. 1. p. 35.

und drei Theilen Schwefelsäure zu destilliren. Das Destillat blieb etwas ganz unveränderte Blausäure, der Rückstand bestand aus schwefelsaurem Kali und blausaurem Eisenmagnesium. Hier hatte also die Schwefelsäure das Oxid zuerst aufgelöst, welche Verbindung sogleich wieder durch das blausaure Eisenkali zersezt wurde.

Auch das blausaure Eisen ist keiner weitern Oxidation fähig, sobald es von dem Minimum seiner Oxidation, als weißes blausaures Eisen, zu dem Maximum, als blaues blausaures Eisen übergegangen ist. Die Athmosphäre übt keine Wirkung auf dasselbe aus, eben so wenig verändert es sich durch Sperren mit Sauerstoffgas. Salpetersäure und oxidirte Salzsäure verändern das Berlinerblau nur in so fern, als sie die Blausäure zerstören, und das rothe Oxid in Freiheit setzen. In welchem Punkte man auch die Operation unterbricht, so wird man, nach gehöriger Hinwegschaffung des Eisenoxids durch Salzsäure, das noch übrige Berlinerblau unverändert wieder finden.

Wenn eine Mischung von oxidirt salzsaurem Kali, salzsaurem Eisen, mit blausaurem Eisenkali gefällt wird, so zeigt sich freilich ein grüner Niederschlag, wird er aber ausgewaschen, und mit Salzsäure übergossen, so überläßt er, ohne eine Spur von oxidirter Salzsäure zu geben, rothes Oxid an die Säure, und der Rest erscheint mit der gewöhnlichen dunkelblauen Farbe. Es ist also hier ebenfalls keine Oxidation, sondern eine theilweise Zersetzung des blausauren Eisens vor sich gegangen.

Da die Bestandtheile der Blausäure Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind, so entsteht die natürliche Frage, in welchem Verhältnisse wohl diese drei Stoffe sich verbinden, um die Blausäure zu bilden. Eine genaue Beantwortung dieser Frage könnte zu interessanten Resulta-

ten führen, aber die Aufgabe ist schwierig. Ihre Auflösung möchte wahrscheinlich am besten gelingen, wenn man eine genau abgewogene Menge von möglichst trockenem blausaurem Gas in reinem Sauerstoffgas verbrennte, und die Produkte mit gehöriger Genauigkeit im Lavoisierschen Gasometer untersuchte. Allein Apparate dieser Art stunden mir nicht zu Gebot.

Ich glaube auch, eine andere Untersuchungsart könnte zum Zwecke führen. Man müßte eine blausaure metallische Verbindung nehmen, deren quantitative Verhältnisse bestimmt wären, z. B. blausaures Eisen, und dieses mit einer hinreichenden Menge schwarzen Magnesoxide im pneumatischen Apparate glühen. Die Produkte sind nach Scheele *) blos Kohlensäure und kohlensaures Ammonium. Die Menge der freien Kohlensäure wäre dann durch Barytwasser zu bestimmen, die, welche an das Ammonium gebunden ist, könnte man unter den bekannten Vorsichtsregeln und Correktionen durch Austreiben mit Salzsäure erhalten, endlich nach Cristallisation des salzsauren Ammoniums nach einem richtigen Verhältnisse die Quantität des Ammoniums, und durch dieses das Verhältniß des Stickstoffs und Wasserstoffes in der Blausäure berechnen.

Daß der Stickstoff eine bedeutende Rolle in der Blausäure spiele, ist nicht in Zweifel zu ziehen. Er ist in solcher Quantität vorhanden, daß bei ihrer Zersetzung sich nicht nur Ammonium in Menge bildet, sondern noch ein Antheil Stickstoffs, mit Kohle verbunden zu Boden fällt, und eine wahre gestickstoffte Kohle bildet. Der Kohlenstoff ist das Princip der Starrheit und Cohäsion; und der Stickstoff nur relativ Faktor der Expansion. In der

*) A. a. O. B. 4. S. 41.

Blausäure erlangen beide Stoffe erst durch den Zutritt des Wasserstoffs die ausnehmende Flüchtigkeit. Man könnte also nicht mit Unrecht die Blausäure einen durch Wasserstoff begeisteten Kohlenstickstoff nennen.

Rudolph Meyer hat in der Einleitung zu seinem vortrefflichen mit so vielem Aufwand angelegten Werke, die Blausäure, nebst der Bernsteinsäure und Honigsteinsäure zu den einfachern Säuern gezählt. *) Welche Ursachen Hr. Meyer zu dieser Annahme bestimmt haben, wage ich hier nicht zu entscheiden, da dieser Gelehrte seine Gründe erst in einem der folgenden Bände des angeführten Werkes darstellen wird.

Es wurde schon oben angeführt, daß das blausaure Gas in beträchtlicher Menge von Alkohol absorbirt werde. Diese Blausäure hat den Vortheil, daß sie sich niemals zersezt, sie mag so lange als beliebig aufbewahrt werden. **) Zu diesem Zwecke ist es nicht einmal nöthig, absoluten Alkohol anzuwenden. Ich hatte gewöhnlichen rektificirten Weingeist mit blausaurem Gas angeschwängert, und sogar nach Verlauf eines Jahres war noch nicht die mindeste Spur einer Zersetzung zu entdecken.

Wasser und Alkohol sind jedoch nicht die einzigen Flüssigkeiten, welche die Fähigkeit besitzen, das blausaure Gas aufzunehmen. Nach meinen Versuchen absorbiren die ätherischen Oele wenigstens eben so viel blausaures

---

*) Rudolph Meyer systemathische Darstellung aller Erfahrungen in der Naturlehre. Erster Band über allgemeiner verbreitete Potenzen bearbeitet von L. v. Schmidt Phiseldeck. Arau 1806 4e S. XVIIII der einleitenden Vorrede.

**) Proust a. a. O. S. 585.

Gas, als der Alkohol; am meisten wird aber dieses Gas vom Schwefeläther aufgenommen.

Eine halbe Unze blausauren Eisenkalis habe ich in einer Retorte mit einer Mischung von zwei Drachmen konzentrirter Schwefelsäure und einer halben Unze Wasser übergossen. An dem Retortenhals war eine pneumatische Röhre gekuttet, deren Oeffnung unter drei Drachmen reines Terpentinöl geleitet wurde. Das sich entwickelnde blausaure Gas wurde schnell von dem Oele absorbirt, welches sich in einem engen Fläschchen über einer geringen Quantität Wassers befand. Das Oel wurde trübe, und veränderte seine wasserhelle Farbe in die gelblichte. Nachdem es einige Stunden gestanden, hatte sich auf dem Boden des Gläschens etwa zwanzig Grane eines schweren goldgelben Oeles abgesezt, das sich bei dem Schütteln mit dem Wasser mit diesem nicht vermischte, sondern darinn zu Boden sank. Ich werde unten, wo die Rede von dem Oele der bittern Mandeln sein wird, auf dieses künstliche Oel zurückkommen.

Ganz auf ähnliche Art wurden zwei Drachmen rektificirten Schwefeläthers mit blausaurem Gase gesättigt. Bei dieser Operation war das den Aether enthaltende Gläschen beständig mit Schnee umgeben, um es kühl zu erhalten. Der Aether nahm das blausaure Gas von vierhundert Granen blausaurem Eisenkali völlig auf, und würde wohl auch noch mehr davon absorbirt haben. Diese Verbindung ist ausnehmend flüchtig. Wenn das Glas, worinn sie aufbewahrt ist, nur einige Zeit in der Hand gehalten, und dann geöffnet wird, so entweicht das blausaure Gas, mit Aether verbunden, unter starken Schäumen. Man hüte sich, diesen Dampf einzuathmen, oder überhaupt diesen Versuch ohne Vorsicht zu unternehmen, wenn man

sich nicht der Gefahr aussetzen will, einen Erfolg zu erfahren, wie ich ihn bei der Einwirkung der Blausäure auf den thierischen Organismus aus eigener Erfahrung anführen werde.

Auch die in Naphta und ätherischen Oelen absorbirte Blausäure zersezt sich eben so wenig, als die, welche mit Alkohol bereitet wird. Die Ursache dieser Erscheinung kann nicht in dem Sauerstoffgehalte des Wassers liegen, in welchem sich unter gleichen Verhältnissen die Blausäure zerlegt, da das Wasser nicht zersezt, und das entstandene Ammonium keinesweges kohlensauer ist.

Eigentlich ist es nur die Blausäure, die von freien Stücken in ihre Bestandtheile zerfällt, weil ihre Aneignung zu dem Wasser nicht beträchtlich ist. Es muß hingegen zwischen diesen kohlenwasserstoffhaltigen Substanzen, die wir unter dem Namen Alkohol, ätherische Oele, und Aether kennen, und der Blausäure eine Anziehung Statt finden, die hinreichend ist, die Zersetzung jener Säure zu hindern. Die Wirkung zeigt sich um so deutlicher, weil selbst gewässerter Weingeist dazu hinreichend ist. Auch wenn ein ätherisches Oel anhaltend mit gewässerter Blausäure gerüttelt wird, verläßt die Blausäure größtentheils ihr voriges Excipiens, das Wasser, und verbindet sich mit dem ätherischen Oele. Es ist sich übrigens über diese nähere Verwandschaft der Blausäure zu den erwähnten Substanzen nicht zu verwundern; denn die Analogie der Bestandtheile läßt eine genauere Verbindung zu, als sie mit dem auf einer ganz andern Stufe stehenden Wasser möglich ist.

Die fetten Oele schienen mir nur wenig blausaures Gas aufzunehmen; sie sind zu indifferent für Blausäure, welche sich durch ihren beträchtlichen Gehalt an Wasser-

stoff und Stickstoff schon weit über die Stuffe der fetten Oele erhoben hat.

Man kann die Menge des in irgend einer dieser Flüssigkeiten enthaltenen blausauren Gases leicht bestimmen, wenn man eine gewisse Menge mit Aetzkalilauge im Ueberschusse schüttelt, mit grünem schwefelsaurem Eisen fällt, das überschüssige Eisenoxid mit Salzsäure hinwegnimmt, und den Niederschlag endlich auswäscht und trocknet; alsdann bestimmt man nach dem Gewichte des erhaltenen blausauren Eisens die Menge der Blausäure.

Die gewässerte Blausäure, mit Phosphor oder Schwefel in Digestion gebracht, schien nichts von beiden Körpern aufzunehmen. Wie sich diese Substanzen zum blausaurem Gase verhalten, habe ich nicht untersucht.

Verbindung

der Blausäure mit den Alkalien und Erden.

Wir haben im vorigen Abschnitte die Bestandtheile der Blausäure kennen gelernt. Auf dem analytischen als synthetischen Wege sowohl, zeigte sich diese Säure aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff zusammengesezt, ohne wahrscheinliche Gegenwart des Sauerstoffs. Eine aus erwähnten Stoffen bestehende Substanz sollte der Analogie nach eher eine basische, als saure Reaktion zeigen. Bekanntlich gehört Ammonium, eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff, unter die kräftigeren Basen, und der Hinzutritt von Kohlenstoff zu diesen zwei Stoffen, scheint nicht sonderlich geeignet zu sein, ihnen den entgegengesetzten Charakter zu ertheilen.

Auch hat die Blausäure für sich wirklich keine Eigenschaften, die uns berechtigten, sie den Säuren zuzutheilen. Sie verändert keine Pflanzenfarbe, hat nicht den mindesten sauren Geschmack, detonirt im gasförmigen Zustande mit Sauerstoffgas, und ist nach Art der Combustibilien in ätherischen Oelen, Alkohol und Aether auflöslicher, als im Wasser. Dies läßt uns zum voraus keine feste Verbindung zwischen ihr und den alkalischen Basen ahnden. In der That steht sie auch hierinn der schwächsten Säure, der Kohlensäure, nach, welche gegen die Blausäure die Rechte einer stärkern Säure behauptet.

Die Verbindung der Blausäure mit Alkalien haben, im Ganzen genommen, folgende Eigenschaften:

1) Sie werden durch alle Säuren zersezt.
2) Die Reaktion der Basen gegen Pflanzenfarben ist bei ihnen nicht einmal vermindert, vielweniger aufgehoben.

3) Ihr Geschmack ist alkalisch, sogleich aber von einem bitterscharfen Kerngeschmack begleitet.

4) Ihre Auflösungen werden ohne Ausnahme bei anhaltendem Sieden zersezt, die Base bleibt kohlensauer zurük, und zu gleicher Zeit entbindet sich Ammonium mit etwas noch unzersezter Blausäure.

Dieses sind die auszeichnenden Eigenschaften der rein blausauren Alkalien. Sie verlieren dieselben gänzlich, wenn sie mit den blausauren Oxiden des Goldes, Silbers, Kupfers oder des Eisens zusammenkommen. Ein Theil dieser Oxide wird von ihnen wirklich aufgelöst. Die nun entstandene dreifache Verbindung ist von der vorigen binären gänzlich verschieden. Mehrere dieser Salze kristallisiren regelmäßig, haben ihre alkalische Reaction verloren, werden weder in der Siedhitze, noch selbst durch die schwächern Säuren zersezt, kurz, sie besitzen alle Eigenschaften, welche den Neutralsalzen zukommen.

Die blos zweifachen Verbindungen der Blausäure mit den Basen werde ich kurzhin, z. B. blausaures Kali, blausaurer Kalk, u. s. w. nennen, bei den dreifachen Verbindungen aber werde ich nach Gehlens Vorschlag den Namen des Metalls hinzusetzen, durch welches sie zum dreifachen Salze konstituirt sind,*) also z. B. blausaures Eisenkali, blausaurer Kupferkalk, u. s. w.

Zuerst von der Bereitung und den fernern Eigenschaften der blausauren Kalien und Erden.

Die Gewinnung des blausauren Kalis ist leicht und einfach.

*) Gehlens Anmerkung zu Prousts angeführter Abhandlung. S. 553.

Man nehme auf eine beliebige Art zubereitete reine Blausäure, und sättige sie mit reinem ätzenden Kali. Der Sättigungspunkt läßt sich aber in dieser Operation aus vorhin angeführten Gründen, nicht durch Pflanzenfarben bestimmen, wie bei anderen Salzen. Wir müssen also zum Prüfen eine Auflösung einer Substanz nehmen, die durch reines Kali gefällt, aber wegen dem Umtausch der Basen nicht verändert wird. Zu diesem Zwecke entsprach mir eine Auflösung der salzsauren Talkerde am besten. Wenn also eine Probe der Mischung des Kali und der Blausäure durch eben erwähnte Auflösung nicht mehr verändert wird, so kann man sie als gesättigt betrachten, und in dieser Eigenschaft in einem wohlverstopften Glase aufbewahren, um sie vor dem Zutritte der Kohlensäure aus der Atmosphäre zu sichern.

Es versteht sich, daß man zu Bereitung des blausauren Kalis ein ganz von Kohlensäure freies Kali anwenden muß, weil die Blausäure nicht im Stande ist, die Kohlensäure von dem Kali zu trennen. Jedem Chemiker ist bekannt, daß die Bereitung eines chemisch reinen ätzenden Kalis, welches ganz frei von Kohlensäure, Kieselerde, Thonerde u. s. w. sein soll, nicht zu den leichten Arbeiten gehöre. Ich habe mir deswegen ein anderes Verfahren zu Verfertigung des blausauren Kalis ausgedacht. Zu diesem Zwecke bediente ich mich des blausauren Kalkes. Seiner Lösung in Wasser wird so lange mildes Kali, welches durch Verbrennen des sauren weinsteinsauren Kalis erhalten wurde, zugesezt, bis der lezte Tropfen keine Trübung in der Flüssigkeit hervorbringt. Es wird nun filtrirt, der Rükstand auf dem Filtrum ist kohlensaurer Kalk, und die Flüssigkeit enthält das blau-

saure Kali. Auf diese Art erhält man es leicht und vollkommen rein.

Es kristallisirt nicht; vielleicht mag auch die beständige Zersetzung und Bildung des kohlensauren Kalis, die während der Abdampfung vor sich geht, die Kristallisation zum Theil verhindern. Diese Eigenschaft hat es übrigens mit den andern blausauren Kalien und Erden gemein. Eben in dieser Zersetzung liegt auch der Grund, warum wir sie nicht in vollkommen trockenem und zugleich kohlensäurefreiem Zustand erhalten können.

Man könnte glauben, die Trennung der Blausäure in ihre Bestandtheile beim Sieden der blausauren Alkalien, und die Erzeugung von Kohlensäure beruhe auf dem Zutritt der Atmosphäre, durch welche der Kohlenstoff der Blausäure gesäuert würde. Dies ist keineswegs der Fall, denn beim Abdampfen erwähnter Flüssigkeiten in Retorten, zeigen sich die nämlichen Erscheinungen. Nach unserer Annahme, daß die Blausäure selbst keinen Sauerstoff enthalte, muß also der Grund der Oxidation in dem Wasser liegen, welches in diesem Versuche zersezt wird. Die reine Blausäure zerlegt sich zwar auch im gewässerten Zustande, das Wasser hat jedoch hierauf keinen Einfluß, wie schon früher angegeben wurde. Es entsteht keine Spur von Kohlensäure, sondern es zeigt sich nur Kohle.

Als ich einer Retorte, worinn eine verdünnte wässerigte Auflösung des blausauren Kalis kochte, einen pneumatischen Apparat anfügte, so erhielt ich kaum eine Spur von Wasserstoffgas. Dies schien mir anfangs befremdend, weil ich mir nicht erklären konnte, wo der Wasserstoff des hier nothwendig zersezten Wassers hingekommen sein möchte. Die Erscheinung wurde mir erst klar, als

ich mich erinnerte, daß der braune Satz, welchen die Blausäure bei ihrer freiwilligen Zerlegung fallen läßt, nichts weniger als eine reine Kohle sei, sondern noch eine beträchtliche Menge Stickstoff enthalte. So wie bei jener freiwilligen Zersetzung der Kohlenstoff zu Boden fällt, verbunden mit dem Antheile des Stickstoffes, welcher zur Bildung des Ammoniums überflüssig war, eben so verbindet sich beim Sieden des blausauren Kalis diese Portion Stickstoff mit den freigewordenen Wasserstoffe des zerlegten Wassers, und bildet eine neue Menge Ammoniums. Es konnte sich also in meinem Versuche kein Wasserstoffgas zeigen.

Das blausaure Kali ist im Alkohol auch auflöslich, und dieses ist ein Mittel, es von andern fremden Salzen zu reinigen, mit denen es etwa vermischt wäre, z. B. von kohlensaurem Kali, blausaurem Eisenkali, welche beide in Alkohol nicht lösbar sind. Proust, der uns zuerst über die Eigenschaften dieser blausauren Verbindungen nähern Aufschluß gab, gründete auf die Auflöslichkeit des blausauren Kalis im Alkohol eine Methode, dasselbe zu erhalten. Nach seiner Angabe soll man eine konzentrirte Blutlauge mit Alkohol vermischen und schütteln: Dieser nimmt das blausaure Kali allein auf, und läßt die andern Salze der Blutlauge zurück. Doch bemerkt Proust hierbei, diese Auflösung sei selten von einem kleinen Antheile schwefelwasserstofften Kalis frei, weil dieser beinahe in jeder Blutlauge enthalten, und auch im Alkohol auflösbar wäre.

Diese Proustische Methode mag in der Nähe einer Berlinerblaufabrike vortheilhaft sein, wo man Blutlauge in beliebiger Menge, und von jedem Grade der Konzentration erhalten kann. Anders verhält es sich, wenn

man die Blutlauge selbst bereiten muß. Die Arbeit ist unangenehm, das Gelingen hångt von manchen Umstånden ab, und der Gehalt der Blutlauge an blausaurem Kali ist sehr verschieden. Die direkte Zusammensetzung dieses Satzes aus seinen Bestandtheilen, oder seine Verfertigung aus dem blausauren Kalk, ist ohne Zweifel die vortheilhafteste Methode.

Das blausaure Kali ist das reagirende Mittel, welches seit Erfindung der Blutlauge bis beinahe zu den neuesten Zeiten von den Chemikern so fleißig gesucht wurde. Es sollte nehmlich als Reagens auf Eisen dienen, dürfte aber deswegen kein Eisen enthalten, wie das zu dieser Absicht gewöhnlich angewendete blausaure Eisenkali. Aus diesem suchte man früher das Eisen durch Behandlung mit Såure abzuscheiden, erreichte auch diesen Zweck völlig, nur war es Schade, daß dann ebenfalls das blausaure Kali gånzlich zersezt war. Späterhin gaben verschiedene Chemiker eben so verschiedene Methoden an, ein eisenfreies blausaures Kali zu erhalten, z. B. Klaproth, Brugnatelli, Westrumb, Loritz u. a. m.

Manche dieser Verfahrungsarten waren sehr langwierig, z. B. die von Richter angegebene. Nach seiner Vorschrift wurden drei Theile getrocknetes Blut mit einem Theile milden Kali vermischt, und in einem verschlossenen Schmelztiegel bis zum Verschwinden jedes Flåmmchens geglüht. Die Masse wurde ausgelaugt, die Lauge zur Absonderung des freien Kalis mit essigsaurem Kalk gefällt, und dann kristallisirt. Jezt wurden die Kristalle mit Alkohol, dem der achte Theil konzentrirte Essigsåure zugesezt war, anhaltend geschüttelt, und endlich getrocknet. Aus einer Mischung von

drei Pfunden getrocknetem Blute, und einem Pfunde Kali, erhielt Richter nur drei Lothe des eisenfreien Salzes.*)

Diese so geringe Menge war eine nothwendige Folge des angewandten Verfahrens; man hätte sich nicht wundern dürfen, wenn Richter gar kein blausaures Kali erhalten hätte. Da lezteres im Alkohol leicht auflöslich, durch das Abdampfen, und durch die schwächsten Säuren zersezbar ist, so mußte beim Einkochen der Lauge, Behandlung mit essigsaurem Kalk, Alkohol und freier Essigsäure nothwendig der größte Theil des gebildeten blausauren Kalis wieder verlohren gehen. Auch wird man schwerlich dazu gelangen, auf diesem Wege ein vollkommenes reines blausaures Kali zu erhalten. Wird das Glühen des Gemenges von Blut und Kali länger fortgesezt, oder zu sehr erhöht, so bildet sich neben dem blausauren Kali durch Aufnahme des im Blute enthaltenen Eisens auch blausaures Eisenkali. Man sehe hierüber Buchholzens Prüfung des Richterschen Verfahrens.*)

Durch die Methode Hildebrandts erreichte man seinen Zweck besser, obwohl sie auch unnöthig vervielfacht scheint. Der Vorschrift dieses Gelehrten zu Folge wird eine beliebige Menge Berlinerblau durch Auswaschen mit Schwefelsäure und Wasser von seiner Thonerde befreit, und nachher aus ihm durch die gewöhnliche Behandlung blausaures Eisenkali verfertigt.

---

*) Richter über die neuesten Gegenstände in der Chemie 11tes Stück.

*) Gehlens neues allgemeines Journal der Chemie. B. 1. S. 407.

Mittelst diesem wird aus schwefelsaurer Eisenlösung aufs Neue blausaures Eisen verfertigt, und dieses abermals mit Säure und Wasser ausgewaschen. Nun wird dieses Blau durch reine kaustische Lauge in der Kälte zerlegt, aus dem wiederentstandenen blausauren Eisenkali die Blausäure durch Destillation mit Schwefelsäure getrennt, und mit reinem eisenfreien Aetzkali gesättigt.

Auf diese Verfahrungsart erhält man freilich ein reines blausaures Kali. Bei der Destillation der Blausäure aus dem blausauren Eisenkali kann kein Eisen übergehen, es müßte denn bei zu starkem Feuer ein kleiner Theil blausauren Eisens mechanisch durch die Dämpfe in die Vorlage mit übergerissen werden. Sollte dieses auch geschehen sein, so bleibt bei einer Rektifikation über etwas Talkerde das blausaure Eisen sowohl, als die fremden Säuren, welche die Blausäure vielleicht verunreinigen, zurück. In dieser Hinsicht ist es also nicht nöthig, zu dieser Arbeit ein chemisch reines blausaures Eisenkali anzuwenden, und auch das leztere mag auf eine leichtere Art erhalten werden. In wiefern die blausauren Alkalien als Reagentien auf Eisen dienen können, werden wir bei der Verbindung der Blausäure mit dem Eisen weiter untersuchen.

Das blausaure Natrum wird am besten auf dieselbe Art, wie das blausaure Kali, bereitet, nehmlich entweder durch direkte Zusammensetzung von Blausäure und reinem äzenden Natrum, oder durch blausauren Kalk, und mildes Natrum, nach der bei dem blausauren Kali angegebenen Art. Es besizt die nehmlichen Eigenschaften, wie das blausaure Kali. Als ich eine Auflösung, welche ohngefähr drei Drachmen dieses Salzes enthielt, abdampfen ließ, um sie zu kristallisi-

ren, so schoß bei der Abkühlung zuerst kohlensaures Natrum an, nachher gerann die ganze Flüßigkeit zu einer unförmlichen Salzmasse. Es scheint nach diesem das blausaure Natrum keine sonderliche Kristallisationsfähigkeit zu besitzen.

Blausaures Ammonium. Man kann dasselbe auf die beim blausauren Kali und blausauren Natrum angegebene Weise erhalten. Es giebt jedoch einen Weg, sich dieses Präparat weit leichter und schneller zu verschaffen, nehmlich durch blausaures Eisenammonium.

Schon Scheele hatte bemerkt, daß blausaures Eisenammonium, wenn es für sich destillirt wird, Berlinerblau zurück lasse. In der Vorlage fände sich ein flüchtiger alkalischer Geist, mit dem färbenden Stoffe des Berlinerblau's geschwängert.*) Bei Wiederhohlung dieses Versuches fand ich, daß blausaures Eisenammonium in Wasser gelöst, und destillirt, wirklich sein weißes blausaures Eisen gänzlich zurücklasse, und daß das Ammonium, mit Blausäure verbunden, in die Vorlage übergehe. Auf diese Art erhält man ein ganz reines blausaures Ammonium.

Eben so leicht habe ich es mir durch blausaures Eisenkali verschafft, auf folgende Art: Ich nehme drei Theile salzsaures Ammonium, und zwei Theile blausaures Eisenkali. Diese zwei Salze werden wohl gepülvert, und gemischt in eine Retorte gethan und mit zehn Theilen Wasser übergossen. In der wohlangefügten, nicht zu kleinen Vorlage muß auch noch etwas Wasser vorgeschlagen sein, um die ersten flüchtigen Dämpfe aufzunehmen, eben so

*) Scheele a. a. O. B. 3. S. 264.

muß ebenfalls die Vorlage mit nassen Tüchern beständig kühl erhalten werden, wenn man das Zerspringen des Apparats vermeiden will. Es wird dann bei gelinder Siedhitze so lange destillirt, bis beinahe alle Flüssigkeit herübergegangen ist. Man hüte sich, mit der Destillation zu lange fortzufahren, um nicht etwa das blausaure Eisen, welches sich in der Retorte niedergeschlagen hat, zu zersetzen, und hiedurch das Destillat zu verunreinigen.

Es geht in dieser Operation eine doppelte Zerlegung vor. Die Salzsäure des salzsauren Ammoniums begiebt sich an das Kali des blausauren Eisenkalis, das Ammonium hingegen verbindet sich mit der Blausäure und dem weißen blausauren Eisen, und bildet nun blausaures Eisenammonium.

Schon bei dem trockenen Zusammenreiben der beiden Salze entwickelt sich der flüchtige Geruch des blausauren Eisenammoniums. Bei fernerer Erhitzung der Auflösung folgen die Blausäure und das Ammonium ihrer Tendenz zur Expansion, und der dritte Bestandtheil, das weiße blausaure Eisen, bleibt in der Retorte zurück.

Das angegebene Verhältniß beider Salze habe ich durch wiederholte Versuche als das vortheilhafteste gefunden. Gleiche Theile salzsaures Ammonium, und blausaures Eisenkali zersetzen sich nicht vollkommen. Nach dieser Bereitung kann auch das blausaure Ammonium in jedem Grade der Konzentration erhalten werden, je nachdem mehr oder weniger Wasser zur Auflösung und zum Vorschlagen angewendet wird. Diese Methode ist überhaupt die kürzeste und vortheilhafteste, sich ein blausaures alkalisches Salz in größter Reinigkeit zu verschaffen. Im chemischen Gebrauche leistet dieses Salz, wenige Fälle ausgenommen, wo das Ammonium Störung in die Ver-

suche bringen würde, dieselben Dienste, wie das blausaure Kali, dessen Bereitung umständlicher und schwieriger ist.

Wenn das blausaure Ammonium aus trockenem blausaurem Eisenkali und trockenem salzsaurem Ammonium entbunden wird, so entweicht es gröstentheils gasförmig, und muß unter Gefäßen, die mit Quecksilber gefüllt sind, aufgefangen werden. Alkohol und Wasser absorbiren dieses Gas leicht. Es läßt sich in Berührung mit atmosphärischer Luft entzünden, hiebei verbrennt aber nur einer seiner Bestandtheile, die Blausäure. Der andere Bestandtheil, das Ammonium, wird durch die, in der verbrennenden Blausäure entstandene Kohlensäure in konkretes kohlensaures Ammonium umgewandelt. Man kann diesen Erfolg leicht beobachten, wenn man eine Mischung von salzsaurem Ammonium und blausaurem Eisenkali in einem Gläschen mit enger Mündung erhizt, und das entweichende Gas anzündet. Unter dem Rande des Glases zeigen sich in kurzer Zeit kleine Kristalle kohlensauren Ammoniums. Eine ähnliche Erscheinung beobachtete Proust bei der Destillation des blausauren Eisenkalis, als er das entweichende Gas entzündete. *)

Das flüssige blausaure Ammonium besizt einen durchdringenden Geruch, in welchem weder das Ammonium, noch die Blausäure, zu verkennen sind. Genau so verhält sich dessen Geschmack, der zugleich kernbitter und ammonialisch ist. Durch Sieden wird es nicht zersezt, da es schon lange vor der Temperatur des kochenden Wassers flüchtig ist. Sezt man das gewässerte blausaure Ammonium der Luft in einem weiten Gefässe aus, so verflüch-

---

*) Proust a. a. O. S. 571.

tiget es sich, bevor die Kohlensäure der Atmosphäre eine beträchtliche Zerlegung auf dasselbe ausüben konnte. Der Rückstand ist Wasser, welches oft kaum eine Spur kohlensauren Ammoniums enthält. Bei dieser so großen Flüchtigkeit des blausauren Ammoniums versteht es sich von selbst, daß von einer Kristallisationsfähigkeit gar nicht die Rede sein könne.

Blausaurer Kalk. Man gewinnt dieses Produkt am leichtesten, wenn man eisenfreien ätzenden Kalk durch Besprengen mit Wasser zu Pulver löscht, und von diesem Pulver so viel in liquide Blausäure bringt, als sie aufzunehmen im Stande ist. Dieß ist der Scheel'sche sogenannte Liquor probatorius. Da bei dieser Bereitungsart der Kalk immer etwas überschüssig in der Flüssigkeit ist, so empfiehlt Scheele eine so große Menge mit Kohlensäure angeschwängerten Wassers zuzusetzen, als zur Füllung eines gleichen Maßes von Kalkwasser erforderlich wäre. *) Ich erreichte denselben Zweck leichter, indem ich nach der beim blausauren Kali angegebenen Methode dem abfiltrirten blausauren Kalk so lange freie Blausäure zusetzte, bis er eine Auflösung der salzsauren Talkerde nicht mehr trübte.

Er ist im Wasser leicht auflöslich. Zum Kristallisiren konnte ich den blausauren Kalk nicht bringen, denn seine Auflösung wird in erhöhter Temperatur noch weit schneller zersezt, als dies bei dem blausauren Kali oder Natron geschieht. Kaum kömmt die Flüssigkeit ins Kochen, so sondert sich höchst fein zertheilter kohlensaurer Kalk ab, so daß die Auflösung in kurzer Zeit undurchsichtig weiß wird. Ist das Ganze bis zur Tröckene abgedämpft, so

---

*) Scheele a. a. O. B. 4. S. 33.

findet man den blausauren Kalk größtentheils zerlegt. Der Rückstand ist kohlensaurer Kalk, mit einem geringen Antheile noch unzersetzten blausauren Kalkes vermischt.

Bei diesem Versuche hat man wirklich den klarsten Beweis für die Zersetzung der blausauren Alkalien, während dem Sieden ihrer Auflösungen, da man hier vor Augen den kohlensauren Kalk entstehen sieht; auch wenn die Flüssigkeit in Retorten gekocht wird.

Sonst hat der blausaure Kalk alle Eigenschaften mit den übrigen blausauren Alkalien gemein. Man kann ihn nach Scheeles Art als Reagens anwenden, oder auch zur leichtern Bereitung des blausauren Kalis, u. s. w. benutzen. Er muß in sehr genau verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, weil er die Kohlensäure noch stärker anzieht, als selbst das blausaure Kali.

Blausaurer Baryt. Er wird völlig auf dieselbe Art, wie der blausaure Kalk erhalten: nehmlich durch Sättigung einer beliebigen Menge Blausäure mit einer Auflösung des reinen ätzenden Baryts. Die Neutralität dieser Verbindung wird durch salzsaure Talkerde geprüft.

Die Auflösbarkeit des blausauren Baryts im Wasser ist nicht im gleichen Verhältnisse, wie die des blausauren Kalkes. Beim Sieden der Auflösung erfährt sie das ähnliche Schicksal der blausauren Alkalien; es erzeugt sich Kohlensäure. Hat das Kochen nicht zu lange angehalten, so finden sich nach dem Erkalten bei dem niedergefallenen kohlensauren Baryt auch noch ganz kleine Kristalle von unzersezten blausauren Baryt. Diese Kristalle schienen mir tafelförmig zu sein, und konnten vermittelst kochendem Wasser leicht von dem entstandenen kohlensauren Baryt getrennt werden.

Es scheint die geringere Auflöslichkeit des blausauren Baryts mit der ebenfalls geringen Lösbarkeit des blausauren Eisenbaryts in Analogie zu stehen.

Von dem blausauren Strontian *) kann ich nichts Näheres angeben, da es mir zu Versuchen hierüber an dem nothwendigsten Material, dem Strontian, fehlte. Er müßte ohne Zweifel auf dieselbe Art bereitet werden, wie der blausaure Kalk, und Baryt. Nach Henry **) ist der blausaure Eisenstrontian sehr leicht auflöslich im Wasser. Wahrscheinlich wird sich der rein blausaure Strontian eben so verhalten. Auch in seinen anderen Eigenschaften möchte er mit den übrigen blausauren Alkalien übereinkommen.

Blausaure Talkerde. Wenn man flüssige Blausäure mit völlig reiner gebrannter Talkerde hinreichende Zeit in gelinder Wärme digerirt, so erhält man dieses Produkt. Die Talkerde wird von der Blausäure nicht ganz leicht aufgenommen. Man kann die Operation beschleunigen, wenn diese Erde vor dem Gebrauche mit Wasser zu einem unfühlbaren Brei angerieben wird.

Auf eine andere Art erhielt ich die blausaure Talkerde, als ich eine Lösung des blausauren Kalkes anhaltend mit kohlensaurer Talkerde schüttelte, und dann filtrirte. Der Rückstand war kohlensaurer Kalk, und die Flüssigkeit enthielt die blausaure Talkerde.

Die Talkerde steht in ihrer Verwandschaft zur Blausäure allen vorher angeführten Substanzen nach; sie wird

---

*) Siehe Henry über das Verhalten des Baryts und Strontians zur Blausäure. Scherers Journal der Chemie. B. 3. S. 672.

**) a. a. O.

durch Kali, Ammonium, Kalk, u. s. w. aus ihrer Verbindung mit Blausäure getrennt. *)

Von der Thonerde nimmt die flüssige Blausäure nach Scheeles Versicherung nichts auf. **) Ich versuchte es auch vergebens, eine Verbindung mit frisch gefällter Thonerde und Blausäure zu bewerkstelligen. In der Meinung, diesen Zweck vielleicht durch doppelte Verwandschaft zu erreichen, fällte ich salzsaure Thonerde mit blausaurem Ammonium. Das Präcipitat wurde ausgewaschen, es zeigte sich aber beim Auflösen in Säuren keine Spur von Blausäure. Diese Verbindung scheint also nicht möglich zu sein.

Von den Verbindungen der übrigen Erden mit der Blausäure kann ich nichts sagen, da es mir bei dem Mangel dieser Erden nicht möglich war, Versuche hierüber anzustellen.

---

*) Scheele a. a. O. B. 4. S. 33.
**) Scheele a. a. O.

Verbindungen
der blausauren Alkalien und Erden mit blausauren Metalloxiden.

Wir haben die Eigenschaften der blausauren Alkalien kennen gelernt. Schon weiter oben wurde angeführt, daß eine dreyfache Verbindung zwischen Blausäure, Alkalien und Metalloxiden möglich sei, und daß die Produkte hievon sich gänzlich von den blausauren Alkalien unterscheiden. In der That, bei Betrachtung des äußerst geringen Zusammenhanges ihrer Faktoren scheinen sie die niedrigste Stuffe unter den Salzen einzunehmen; und eher Conexistenzen, oder, nach Winterls Ausdruck, Synsomazien zu sein, als Produkte einer Verbindung, die sich Kraft chemischen Gegensatzes gebildet hat.

Ein ganz anderes Ansehen gewinnt die Sache, wenn die blausauren Alkalien oder Erden mit den Oxiden einiger Metalle in Berührung kommen. Sie nehmen von dieser auf, und bilden sich zu dreifachen Verbindungen; einigen dieser kann man einen Rang unter den vollkommensten Neutralsalzen nicht absprechen.

Den ersten Platz unter diesen dreifachen Sätzen nimmt das blausaure Eisenkali ein, d. h. eine Verbindung, von Eisen auf dem Minimum seiner Oxidation mit Blausäure und Kali.

Es ist noch hier zu bemerken, daß das Eisenoxid sowohl, als jedes andere Metalloxid mit keinem blausaurem Kali oder Erde in Verbindung treten könne, ohne vorher selbst im blausauren Zustande zu sein, dies ist eine Thatsache, wovon ich mich durch Versuche überzeugt habe.

Man schüttle eine Auflösung des blausauren Kalis mit Eisenoxid, welches aus dem grünen schwefelsauren Eisen durch ätzendes Ammonium kurz vorher niedergeschlagen worden ist. Ein Theil des Oxiduls wird aufgelöst werden, und das blausaure Eisenkali bilden, in der vorhin neutralen Flüssigkeit wird man nun bei Prüfung mit salzsaurer Talkerde freies Kali finden. Es hat also das Oxid dem blausauren Kali Blausäure entzogen, und sich zu blausaurem Eisen gebildet, wodurch ein Theil des Kalis frei werden mußte.

Ein anderes ist es, wenn das Oxid kohlensauer, oder mit irgend einer Säure verbunden, auf ähnliche Art behandelt wird. In diesem Falle geschieht doppelter Umtausch; die Säure des Oxids verbindet sich mit dem Kali, die Blausäure mit dem Oxide, das entstandene blausaure Oxid mit dem unzersezten blausauren Kali zum dreifachen Salze. Also auch hier mußte das Oxid erst in blausaures Oxid verwandelt sein, ehe es die erwähnte Verbindung eingieng.

Ein dritter Fall zeigt sich, wenn ein schon bereitetes blausaures Oxid mit blausaurem Kali in Berührung gebracht wird. Hier bemerkt man keine Veränderung des blausauren Kalis, sondern das blausaure Oxid wird unmittelbar aufgelöst, und bildet sich zu der dreifachen Verbindung. Keine Spur von freier Blausäure zeigt sich hier, welches wohl geschehen müßte, wenn das Oxid als solches, und nicht als blausaures Oxid, die erwähnte Verbindung eingehen würde.

Wir wenden uns zuerst zu der Bereitung und den Eigenschaften des blausauren Eisenkalis.

Bei seiner Verfertigung zum chemischen Gebrauche bedient man sich gewöhnlich des Berlinerblaues. Schon zu Anfange dieser Abhandlung wurde angegeben, durch welche Mittel dieses unreine blausaure Eisen von seinen fremdartigen Bestandtheilen am besten befreit werde.

Die gewöhnlichste Bereitung des blausauren Eisenkalis geschieht durch Behandlung des Berlinerblaues mit kaustischem Kali. Zu dieser Absicht trägt man in eine verdünnte kochende kaustische Lauge so lange fein gepulvertes Blau hinein, bis die letzten Antheile ihre Farbe nicht mehr in das schmuzige Rothgelb verändern. Dann wird filtrirt, und die Flüssigkeit entweder zum Gebrauche aufbewahrt, oder zum Kristallisationspunkt abgedampft.

Oder aber es wird statt der kaustischen Lauge eine Auflösung des gewöhnlichen milden Kalis genommen, und auf die eben erwähnte Art behandelt.

Beide Methoden haben ihre Unbequemlichkeiten und Fehler, besonders wenn käufliches ungereinigtes, und zuweilen gar nicht einmal ausgewaschenes Berlinerblau hiezu angewendet wird; wie dieses oft genug geschieht.

Bei der ersten Verfahrungsart nimmt das kaustische Kali eine beträchtliche Menge Thonerde aus dem Berlinerblau auf. Die Flüssigkeit wird hiedurch dick, und läßt sich äußerst schwer filtriren. Hiezu tragen auch noch das so fein zertheilte Eisenoxid, und die übrige ganz aufgequollene Thonerde des Berlinerblaues bei. Die Bereitung einer ganz reinen kaustische Lauge ist an sich schwierig genug; hiezu muß man sich selbst reinen Aetzkalk verfertigen, wenigstens in unseren Gegenden, wo der Kalk nie von Thonerde, und einen kleinen Antheile von Gips frei ist. Sonst würde man das blausaure Eisenkali mit schwefelsaurem Kali verunreiniget erhalten.

Bei der zweiten Methode wird zwar das ätzende Kali erspart, aber es erfordert eine sehr beträchtlich lange Zeit zum Kochen, und einen großen Ueberschuß von Berlinerblau, um von dem milden Kali die Kohlensäure zu trennen, und es gänzlich in blausaures Eisenkali umzuwandeln. Auch hier ist das Filtriren sehr langwährend, und beschwerlich.

Hatte man auf eine dieser Arten blausaures Eisenkali erhalten, so sezte man der Auflösung noch essigsauren Baryt zu, um das schwefelsaure Kali zu zerlegen, rauchte nun das Ganze ab, und versezte es mit Alkohol. Dieser nahm das essigsaure Kali auf, das blausaure Eisenkali aber fiel in blätterigter Gestalt zu Boden, wurde nochmals mit Alkohol abgewaschen, aufgelöst, und kristallisirt.

Man wendete auch wohl wiederholte Kristallisationen an, um das blausaure Eisenkali von dem schwefelsauren Kali zu trennen. Allein dies ist eine schwierige Operation. Proust selbst sagt, es seien wenigstens vier Kristallisationen nöthig, um diesen Zweck zu erreichen. *)

Ich habe mir eine andere Methode ausgedacht, um dieses Salz ohne viele Umstände, und rein zu erhalten.

Eine beliebige Menge durch Säure und Auswaschen gereinigtes, höchst fein gepülvertes Berlinerblau wird mit einer hinreichenden Quantität Wassers zum Kochen erhizt. Hierauf wird so lange pulverisirter ätzender Kalk in kleinen Portionen, und unter beständigem Umrühren zugesezt, bis die blaue Farbe gänzlich verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird nun abfiltrirt, und der Rückstand noch einmal mit kochendem Wasser ausgewaschen.

---

*) Proust a. a. O. S. 552.

Durch diese Operation ist blausaurer Eisenkalk gebildet worden. Da aber nicht wohl zu vermeiden ist, daß diese Flüssigkeit noch etwas freien Kalk gelöst enthalte, so läßt man sie in einem weiten Gefäße leicht bedeckt im Laboratorium, oder sonst an einem Orte stehen, wo die Atmosphäre Kohlensäure enthält. Der freie Kalk scheidet sich binnen einigen Tagen als kohlensaurer Kalk ab.

Der hellen Flüssigkeit wird nun eine Lösung des milden Kali, welches durch Verbrennen des sauren weinsteinsauren Kalis erhalten wurde, so lange zugesezt, bis der lezte Tropfen keine Trübung mehr hervorbringt. Das Ganze wird zum Sieden erhizt, damit sich der kohlensaure Kalk desto besser ausscheide; alsdann wird filtrirt.

Jezt wird die Lauge zum Kristallisationspunkte abgedampft; dies muß zulezt langsam geschehen, wenn man schöne Kristalle erhalten will. Gleich bei dem ersten Anschusse erhält man vortreffliche ganz reine Kristalle, welche in einer sehr verdünnten salzsauren Barytauflösung nie einen Niederschlag verursachen.

Sollte das blausaure Eisen oder der Kalk, dessen man sich zu dieser Operation bedient hat, etwas Schwefelsäure enthalten, so muß der blausaure Kalk zuerst bis zur Trockene abgedampft, und in wenigem kalten Wasser wieder aufgelöst werden, wobei dann der schwefelsaure Kalk zurück bleibt.

Dies ist der kürzeste und vortheilhafteste Weg, ein vollkommen reines blausaures Eisenkali zu erhalten, wie ich mich durch vielfältige Versuche überzeugt habe.

Proust will von einem Pfunde käuflichen Berlinerblau's neun Unzen kristallisirtes blausaures Eisenkali erhal-

ten haben. *) Nach dieser Angabe zu urtheilen, muß das spanische Berlinerblau von vorzüglicher Güte sein; ich erhielt meistens kaum die Hälfte des von Proust angegebenen Gewichtes.

Die Kristallisationsform des blausauren Eisenkalis ist sehr verschieden. Ich erhielt es beinahe fast immer als vierseitige Tafeln. Zuweilen nähert es sich der Würfelgestalt. Nach Hermbstädt soll es bei vollkommen regelmäßiger Kristallisation vierseitige Säulen mit vierseitigen Endspitzen bilden, deren Flächen auf den Flächen der Säulen aufgesezt sind. **)

Die Kristalle dieses Salzes sind hellgelb, und durchsichtig, zerrieben stellen sie ein beinahe gänzlich weißes Pulver dar. Ihr Geschmack ist süßlich gesalzen, nachher etwas bitter.

Im Wasser ist das blausaure Eisenkali leicht auflösbar, und zwar in kochendem mehr, als im kalten. Aus diesem Grunde kristallisirt sich die heiß bereitete Lauge beim Erkalten. Alkohol nimmt auch nicht eine Spur dieses Salzes auf.

Seine Bestandtheile lassen sich auf analytischem und synthetischem Wege auf folgende Weise darthun. Man nehme eine Auflösung des blausauren Kalis, und trage so lange frisch bereitetes weißes blausaures Eisen hinein, bis sich durch Umschütteln nichts mehr von dem lezten auflöst.

Die filtrirte Flüssigkeit ist nun nicht mehr ungefärbt, sondern gelblicht. Nach gehöriger Abdampfung erscheinen Kristalle von blausaurem Eisenkali.

---

*) Proust a. a. O.

**) Hermbstädt Experimentalchemie B. 2. S. 386.

Nimmt man anstatt des weißen blausauren Eisen schwarzes Eisenoxid, so ist das Resultat dasselbe, nur findet man, dem früher angegebenen Grundsatze zufolge, freies Kali in der Mutterlauge.

Man erhitze zwei Theile blausaures Eisenkali mit einem Theile Schwefelsäure, und zwölf Theilen Wasser. Wenn die Mischung ins Kochen kömmt, entbindet sich blausaures Gas, zugleich fällt weißes blausaures Eisen zu Boden. In der rückständigen Flüssigkeit ist schwefelsaures Kali gelöst.

Auf beiden Wegen geht also unwidersprechlich hervor, daß das blausaure Eisenkali eine chemische Verbindung von Blausäure, weißem blausauren Eisen, und Kali ist. Es ist nun ferner zu untersuchen, in welchen quantitativen Verhältnissen diese drey Substanzen in dem blausauren Eisenkali enthalten sind. Meine Versuche über diesen Gegenstand, der für die analytische Chemie nicht ohne Interesse ist, habe ich auf folgende Art angestellt.

Regelmäßig kristallisirtes vollkommen reines blausaures Eisenkali wurde fein gepulvert, und unter beständigem Umrühren einer hinreichend hohen Temperatur ausgesezt, um das Kristallisationswasser zu verjagen. Es verlor durch diese Behandlung 0,12 am Gewicht.

Proust giebt 0,10 Kristallisationswasser an. *) Ich habe in mehreren Versuchen immer 0,12 erhalten. Die Temperatur, die ich anwendete, konnte dieses Salz nicht zersetzen, welches erst bei einer an das Rothglühen gränzenden Hitze verändert wird.

Hundert Grane blausauren Eisenkalis wurden mit fünfzig Granen konzentrirter Schwefelsäure, und einer

*) a. a. O. S. 563.

hinreichenden Menge Wasser eine Stunde lang gekocht. Das blausaure Salz war hiedurch gänzlich zerlegt, wie es die Prüfung mit salzsaurem Eisen zeigte.

Das Ganze wurde nun filtrirt.. Auf dem gewogenen und scharf getrockneten Filtrum blieben 38 Grane blausaures Eisen zurück. Die Flüssigkeit lieferte durch Abdampfen 70 Grane schwefelsau es Kali. Nach Buchholz enthalten hundert Theile dieses Salzes 55, 66 Kali *) für 70 Grane wären also in gerader Rechnung 39 Grane Kali in Rechnung zu stellen.

Nach dieser Analyse bestehen also hundert Theile blausauren Eisenkalis aus

Kristallisationswasser . .	12
Kali	39
Blausaurem Eisen . .	38
Blausäure . . .	11

Dieß ist das Resultat nicht nur eines, sondern mehrerer in dieser Absicht angestellten Versuche.

Proust will aus hundert Theilen blausauren Eisenkalis durch Behandlung mit Schwefelsäure 35 Theile blausaures Eisen, und 116 Theile schwefelsaures Kali erhalten haben. **) Die Ursache dieser so beträchtlichen Differenz zwischen Proust und meiner Angabe wage ich nicht zu bestimmen. Schon Gehlen bemerkte in einer Anmerkung zu Prousts erwähnter Stelle, daß die angegebenen Zahlen irrig sein müßten, da 10 Theile Kristallwasser, 35 blausaures Eisen, 65 Kali, schon eine Summe von 109 betragen, ohne die Säure in Berechnung ziehen.

*) Scherers Journal der Chemie, B. 10. S. 397.
**) Proust a. a. O. S. 559 — 563.

Da wir als einem Bestandtheile des blausauren Eisenkalis 0,38 blausaures Eisen angegeben haben, so folgt hieraus nothwendig, daß in einem metallischen Niederschlage, der z. B. durch hundert Theile blausauren Eisenkalis bewirkt wurde, die angegebene Menge aus dem blausauren Salze hinzu gekommenes blausaures Eisen enthalten sei, das abgezogen werden müsse, um ein richtiges Resultat zu erhalten.

Die Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen zwar das blausaure Eisenkali, aber ohne das weiße, blausaure Eisen anzugreifen. Anderst verhalten sich die Salpetersäure und oxidirte Salzsäure, die bei erhöhter Temperatur und größerer chemischer Masse auch das weiße blausaure Eisen in rothes Oxid umwandeln.

Der Schwefelwasserstoff sowohl, als die schwefelwasserstofften Alkalien, haben keine Wirkung auf das in dem blausauren Eisenkali enthaltene Oxid. Dies ist ein großer Beweis von der innigen Verbindung der Bestandtheile dieses dreifachen Salzes.

Weit entfernt, in der Siedhitze schon zersetzbar zu sein, wie das blausaure Kali, braucht das blausaure Eisenkali eine Glühehitze, um sich zu zerlegen. In dieser Temperatur entweicht Ammonium und blausaures Gas. Der Rückstand ist geschmolzen, und Alkohol nimmt aus demselben blausaures Kali auf. Was der Alkohol nicht aufnimmt, zeigt sich als ein Gemenge von metallischem Eisen, kohlensaurem Kali, Kohle, und einem Rest von noch unzersezten blausauren Eisenkalis. In der Glühehitze wird also ein Theil der Blausäure dieses Salzes zerlegt. Es bildet sich Ammonium, die zurückbleibende Stickstoffkohle reduciert das Eisenoxidul des blausauren Eisens, es entsteht Kohlensäure, die von dem

Kali gebunden wird. Das übrige blausaure Eisenkali seines Oxides beraubt, bleibt als ein blausaures Kali zurück, und endlich entgeht auch noch ein Theil des angewandten blausauren Eisenkalis der Zersetzung.

Proust war der erste, der die Erfolge der Destillation des blausauren Eisenkalis genau beobachtete, und sie vortrefflich beschrieb. *)

Es ist auch hier der Ort, einiges von der Verfertigung des blausauren Eisenkalis zum technischen Gebrauche zu sprechen. Dieses Salz wird bisher blos zur Bereitung des Berlinerblau's angewendet. Es wird im Großen aus einer Mischung von Pottasche und thierischen Stoffen gewonnen. Das Verhältniß dieser zwei Substanzen und die Verfahrungsart ist verschieden.

Gewöhnlich wird auf ein Theil Pottasche zwei Theile eines verkohlten thierischen Stoffes genommen. Die thierische Kohle erhält man meistens bei der fabrikmäßigen Bereitung des salzsauren Ammoniums als Abfall. Das Gemenge wird gepulvert, in großen Tiegeln oder eisernen Kesseln so lang geglüht, bis es in eine Art von breiartigem Fluß kommt. Dann wird die Masse nach der Erkaltung mit Wasser ausgelaugt, und filtrirt. Diese Flüssigkeit wird nun unter dem Namen Blutlauge zu weiteren Zwecken verwendet.

Untersucht man die Blutlauge durch Zumischung einer Säure, so wird sich Anfangs eine beträchtliche Menge kohlensaures Gas entbinden. Nachher verbreitet sich ein durchdringender Geruch nach blausaurem Gas.

---

*) Proust a. a. O. S. 573.

Ist nun die Flüssigkeit mit Säure übersättigt, so wird sich doch beim Zugießen einer Eisenauflösung gleich blausaures Eisen bilden.

Die beiden ersten Erscheinungen zeigten uns das Dasein freien kohlensauren Kalis, und blausauren Kalis, die lezte bewies die Gegenwart blausauren Eisenkalis.

Die Blausäure hat sich durch das Glühen des Gemenges von thierischer Kohle und Kali erst während der Glühehitze gebildet. Die thierische Kohle enthält bekanntlich Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff. Ueber dies enthält sie auch noch Eisen, daher bildet sich neben dem blausauren Kali auch blausaures Eisenkali. Das Eisen, welches in der Kohle als rothes phosphorsaures Oxid enthalten ist, scheint sich erst bei einer länger anhalten= Glühehitze zu zersetzen, und schwarzes Oxid an die Blausäure zu überlassen. Dies ist wohl die Ursache, warum sich bei übrigens gleichen Umständen nur blausaures Kali, und beinahe gar kein blausaures Eisenkali erzeugt, wenn das Glühen des erwähnten Gemenges frühe wieder unterbrochen wird. Hierauf gründet sich die schon früher angeführte Methode Richters, durch die er ein eisenfreies blausaures Kali zu erhalten suchte. *)

Wahrscheinlich ist es, daß jenes blausaures Eisenkali, welches bei längerem Glühen gebildet wurde, zum Theil während des fortgesezten Glühens wieder zerlegt, und in kohlensaures und blausaures Kali umgewandelt wurde. Die Erfahrung kann hier allein über die vortheilhafteste Zeit der Behandlung entscheiden. Mehrere Fabrikanten des Berlinerblau's haben mir versichert, daß sie einen

*) Richter über die neuesten Gegegenstände in der Chemie 11s Stück.

Theil Kali mit einem und einem halben Theil thierischer Kohle anderthalb bis zwei Stunden geglüht, als das beste Verhältniß befunden hätten.

Ich habe hierüber nicht viele Versuche angestellt, doch gaben mir zwei Theile Blutkohle, und ein Theil mildes Kali, zwei Stunden lang geglüht, immer die beste Lauge. Proust empfiehlt gleiche Theile als das vortheilhafteste Verhältniß. *)

Curaudau glaubte, das Produkt der Calzination sei blos Kali mit Stickstoff und Kohlenstoff verbunden; (azote carboné de potasse) der dritte Bestandtheil der Blausäure, der Wasserstoff, erzeugte sich beim Auflösen im Wasser durch Zersetzung des Letztern. Ueberhaupt wäre es eigentlich das Kali, welches durch seine Verwandtschaft zur Blausäure die Bestandtheile der thierischen Kohle in diesem Verhältniß zusammen zu treten bestimmte. **)

Diese Meinung ist ohne Grund. Schon Scheele erhielt durch Destillation trockenen Ochsenblutes blausaures Ammonium. ***) Eben so giebt ein schwarzgebrannter Knochen durch Befeuchtung mit höchst konzentrirter Schwefelsäure sogleich den Geruch von blausaurem Gas. In diesem Falle ist wohl an keine Wasserzersetzung zu gedenken.

In der Blutlauge findet sich auch immer phosphorsaures Kali, welches zweifelsohne durch die Zersetzung des phosphorsauren Eisens und phosphorsauern Natrums

---

*) Siehe hierüber auch Buchholz in Gehlens Journal der Chemie, B. 1. S. 407.

**) Curaudau in Gehlens Journal der Chemie, B. 1. S. 399.

***) Scheele a. a. O. B. 4. S. 39.

des Blutes entstanden ist. Die Gegenwart der Phosphorsäure in der Blutlauge erkennt man, wenn sie mit Salzsäure gesättigt, und alsdann essigsaurer Kalk, oder Kalkwasser hinzugefügt wird.

Das blausaure Eisenkali wird durch Sieden nicht zersezt, da aber in der Blutlauge immer noch ein beträchtlicher Theil blausauren Kalis enthalten ist, so muß man dies durch Zusatz von schwarzem Eisenoxide in blausaures Eisenkali umwandeln, wenn man die Blutlauge durch Kochen konzentriren will. Zu dieser Absicht dient das gewöhnliche schwefelsaure Eisen am besten, welches dem blausauren Kali auf die oben angeführte Weise schwarzes Oxid abtritt, und auf diese Art in blausaures Eisenkali umändert.

Es wäre hier ebenfalls der Ort, etwas über Winterls Blutsäure zu sagen. Dieser vortreffliche Chemiker behauptet, daß, wenn man eine Mischung von getrocknetem Blute und Kali blos verkohlen lasse, ohne sie zum vollständigen Glühen zu bringen, der Rückstand ein Salz enthalte, welches sich durch Alkohol ausziehen lasse. Dieses Salz schlage die Eisenauflösungen nicht grün nieder, sondern färbe sie roth. Die in ihm enthaltene Säure ließe sich durch Salzsäure in käsigter Gestalt abscheiden, und dieser Niederschlag wäre die Blutsäure. *)

Es war mir unangenehm, daß ich diese Schrift von Winterl nicht erhalten konnte. Auch sind mir weiter keine Versuche über diesen Gegenstand bekannt, als die wenigen, die von Rink angestellt worden sind. Dieser Chemiker fand, daß die auf Winterls Art behandelte Mischung durch Digeriren mit Weingeist eine Auflösung

*) Winterl die Kunst Blutlauge zu bereiten. Wien 1790.

lieferte, welche das Curcumäpapier braun färbte, das salzsaure Gold weißlicht, das oxidulirte salpetersaure Quecksilber dunkelgrau, und das schwefelsaure Zink weiß fällte. Schwefelsaures und salzsaures Eisen wurden roth gefärbt, salpetersaures und salzsaures Kupfer grün, ohne einen Niederschlag fallen zu lassen, u. s. w. Es ist noch zu bemerken, daß diese Versuche mit sehr kleinen Quantitäten angestellt wurden, z. B. mit einem Grane metallischen Salzes, in einem Lothe Wasser aufgelöst, und mit einigen Tropfen der sogenannten blutsauren Pottasche vermischt. *)

Ich habe mich vergebens bemüht, dieses Salz zu erhalten. Beim Verkohlen einer Mischung von getrocknetem Blute und Kali, u. s. w. bekam ich niemals etwas anderes, als blausaures Kali. Nie konnte ich bei reinlicher Bearbeitung in der Lauge durch Salzsäure nur eine Trübung, vielweniger eine Fällung bewirken. Die übrigen von Rink angegebene Eigenschaften kommen so ziemlich mit denen des blausauren Kalis überein. Eine sehr verdünnte höchst oxidirte Eisenauflösung wird von dem blausauren Kali wirklich nur roth gefärbt, aber in einigen Tagen sezt sich dann doch ein Niederschlag ab. Eben so werden die Kupferauflösungen von diesem Salze grüngelb gefärbt. Doch giebt das blausaure Kali mit grünem schwefelsaurem Eisen einen grünlichten Niederschlag, der in einiger Zeit in blau übergeht, wo doch Rink nur eine rothe Färbung der Flüssigkeit beobachtet haben will. Daß das blausaure Kali im Alkohol auflösbar sei, ist seit Prousts Untersuchungen bekannt.

---

*) Rink in Gehlens neuem allgemeinem Journal der Chemie, B. 1, S. 407.

Blausaures Eisennatrum. Man erhält dieses Salz am füglichsten durch die Zersetzung des blausauren Eisenkalkes mit mildem Natrum, nach der Methode, die beim blausauren Eisenkali angegeben wurde. Ich machte auch den Versuch, schwefelsaures Natrum mit blausaurem Eisenkalk zu behandeln. Dies wäre die vortheilhafteste Methode sich das erwähnte Salz zu verschaffen, die Zerlegung aber geschähe nur sehr unvollkommen, und durch Kristallisation lassen sich schwefelsaures Natrum und blausaures Eisennatrum nicht füglich trennen.

Das blausaure Eisennatrum fordert eine starke Konzentration der Auflösung, um zu kristallisiren. Die Form seiner Kristalle ist unregelmäßig und abweichend. Bei vollkommen regelmäßiger Kristallisation bildet es nach John geschobene vierseitige Prismen, an den Enden mit zwei Flächen zugeschärft, die Zuschärfungsflächen auf den stumpfen Seitenkanten aufgesezt. *) Die Kristalle sind schwachgelblicht, und gänzlich durchsichtig. In mittlerer Temperatur löst Wasser beinahe gleiche Theile davon auf. Ihr Geschmack ist sehr schwach salzigt, mit geringem bittern Eindrucke verbunden.

Ich analysirte hundert Theile blausauren Eisennatrums nach der bei dem blausauren Eisenkali angegebenen Methode. Das entstandene schwefelsaure Natrum wurde nach dem von Buchholz angegebenen Verhältnisse zu 0,20 Natrum berechnet. **) Es ergaben sich folgende Bestandtheile des blausauren Eisennatrums:

---

*) John in Gehlens Journal für Chemie und Physik. B. 3. S. 171.

**) Scherers Journal der Chemie, B. 10. S. 402.

Kristallisationswasser . . .	45
Blausaures Eisen . . .	24
Natrum	23
Blausäure	8

Blausaures Eisenammonium. Es kann durch Schütteln einer Mischung von verdünntem ätzendem Ammonium und fein gepulvertem blausaurem Eisen verfertigt werden. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt. Sollte sie bei der Prüfung mit Curcumäpapier noch freies Ammonium zeigen, so kann sie durch Aussetzen an die Luft, wobei das Ammonium sich verflüchtigt, davon befreit werden.

Hat man blausauren Eisenkalk vorräthig, so kann man durch Füllen mit mildem Ammonium sich das blausaure Eisenammonium auf der Stelle, und in beliebigem Grade der Konzentration verschaffen, was bei der ersten Methode nicht so gut angeht.

Die Farbe dieses Salzes ist gelblicht. Es besizt einen ziemlich starken Geruch, in welchem man Blausäure und Ammonium leicht unterscheiden kann. Sein Geschmack ist beißend und bitter. Zum Kristallisiren ist es nicht zu bringen; und dies aus dem Grunde, weil es bei erhöhter Temperatur zersezt wird. Es fällt weißes blausaures Eisen zu Boden, und blausaures Ammonium verflüchtigt sich, ohne eine Spur des blausauren Eisens mit sich zu nehmen. Hierauf gründet sich die schon weiter oben angegebene Verfahrungsart, blausaures Ammonium zu bereiten.

Durch Kali, Natrum, Kalk und Baryt wird das blausaure Eisenammonium zerlegt; das Ammonium wird abgeschieden.

Blausaurer Eisenkalk. Man erhält diese Verbindung am besten durch Kochen von ätzendem Kalk, blau-

saurem Eisen, und Wasser. Es wird so lange fein gepülvertes Blau zugesetzt, bis die lezten Portionen nicht mehr entfärbt werden. Dann wird filtrirt, der Rückstand noch einmal ausgewaschen, und die Flüssigkeit bis zu beliebigem Grade abgedampft.

Es kommt bei diesem Verfahren nicht darauf an, einen ganz reinen ätzenden Kalk zu nehmen. Die Thonerde, das Eisenoxid, u. s. w. was der gewöhnlich gebrannte Kalk enthält, verunreinigen den blausauren Eisenkalk nicht, da sie in die Mischung dieses Salzes nicht eingehen können.

Der blausaure Eisenkalk kristallisirt nicht, er muß zur Trockene abgedampft werden, wenn man ihn in fester Gestalt darstellen will. Wird er in diesem Zustande der Luft ausgesezt, so zieht er Feuchtigkeit an, und zerfließt wieder. Seine Farbe ist gelb.

Ich habe schon früher angeführt, daß der blausaure Eisenkalk das bequemste Mittel zur Bereitung des blausauren Eisenkalis u. s. w. sei. Kaustische Alkalien zersetzen ihn ebenfalls. Wird er mit kohlensaurer Talkerde digerirt, so fällt der Kalk kohlensauer zu Boden, und die Flüssigkeit enthält nunmehr blausaure Eisentalkerde gelöst.

Der blausaure Eisenbaryt kann auf dieselbe Art bereitet werden, wie der blausaure Eisenkalk; nehmlich durch Kochen von ätzendem Baryt, blausaurem Eisen und einer großen Menge Wassers. Die Auflösung muß noch heiß filtrirt werden, weil beim Erkalten sich schon ein Theil blausaurer Eisenbaryt ausscheidet. Die Flüssigkeit wird dann noch weiter abgedampft.

Schon seit Bergmanns Zeiten war man nicht einig darüber, ob die blausauren Eisenalkalien den Baryt aus

seinen Auflösungen fällten, oder ob die Trübung nicht von Schwefelsäure, mit welcher das blausaure Salz verunreiniget wäre, herrühre.

Henry hat hierüber zuerst entscheidende Versuche angestellt. Er fand, daß eine Lösung des blausauren Eisenkalis mit salzsaurem Baryt gemischt, nach einiger Zeit allerdings einen Niederschlag hervorbringe; daß dieser Niederschlag in Form kleiner Kristalle erscheine, und wirklich blausauren Eisenbaryt darstellte. Die Ursache dieses Niederschlages wäre die ausnehmend schwere Auflöslichkeit des blausauren Eisenbaryts; eine Unze kochenden Wassers löse nur fünf Grane, und vier Unzen kalten Wassers kaum einen Gran dieses Salzes auf. *)

Bei Wiederholung dieser Versuche fand ich die von Henry angegebene Resultate vollkommen richtig. Reines blausaures Eisenkali, wie ich es nach meiner Methode aus dem blausauren Kalke bereitet hatte, trübte den salzsauren Baryt nicht, wenn die Auflösungen beider sehr verdünnt waren. War das lezte nicht der Fall, so wurde die Flüssigkeit einige Minuten nach der Mischung trübe, und es sezten sich ganz kleine spiessigte Kristalle ab. Diese Kristalle wurden nochmals mit kaltem Wasser abgewaschen, und verhielten sich vollkommen wie blausaurer Eisenbaryt.

Der blausaure Eisenbaryt ist ein sehr gutes Mittel, die übrigen blausauren Eisensalze von ihrem Rückhalte an Schwefelsäure zu befreien. **) Ich habe ihn zu dieser

---

*) Henry in Scherers Journal der Chemie, B. 3. S. 672. B. 5. S. 413.

**) Henry a. a. O.

Absicht nie nöthig gehabt., da ich bei Anwendung des blausauren Kalkes schon bei der ersten Kristallisation immer vollkommen reine blausaure Eisensalze erhielt. Sonst ist es als ein gutes Reagens für die Reinheit der blausauren Salze im allgemeinen, zu empfehlen.

Will man den blausauren Eisenbaryt in größeren Quantitäten bereiten, so kann ich eine leichtere Verfahrungsart angeben. Man bereite sich aus schwefelsaurem Baryt durch Glühen mit Kohle auf die bekannte Art, Schwefelbaryt. Dieser wird in Wasser gelöst, und die filtrirte Auflösung zum Kochen erhizt. Nachher trägt man so lange gepülvertes blausaures Eisen hinein, bis das leztere seine Farbe nicht mehr einbüßt. Die Flüssigkeit wird noch heiß filtrirt; schon beim Erkalten scheidet sich der blausaure Eisenbaryt in feinen Kristallen aus.

In dieser Operation zersezt sich der Schwefelbaryt bei Berührung mit Wasser und blausaurem Eisen. Der Rückstand ist hydrothionsaures Schwefeleisen, nebst etwas wieder erzeugtem schwefelsaurem Baryt.

Blausaurer Eisenstrontian. Diese Verbindung kann nach Henry durch Kochen des reinen Strontians mit blausaurem Eisen und Wasser bewirkt werden. Sie sei im Wasser leicht auflöslich und kristallisire nicht. *) Vielleicht könnte man sie auch auf dieselbe Art bereiten, wie den blausauren Eisenbaryt.

Die blausaure Eisentalkerde erhält man am besten durch Kochen einer Mischung von reiner Talkerde, blausaurem Eisen und Wasser. Das Kochen muß längere Zeit anhalten, weil die Talkerde das blausaure Eisen nicht so leicht zerlegt, als dieß durch die Alkalien geschieht.

---

*) Henry a. a. O.

Die filtrirte gelbe Auflösung stellt nun die blausaure Eisentalkerde dar. Durch sehr gelindes Abdampfen erhält man dieses Salz in ganz kleinen tafelförmigen Kristallen. Wasser nimmt in mittlerer Temperatur beinahe gleiche Theile davon auf; auch zerfließen die Kristalle von selbst an der feuchten Luft. Ihr Geschmack ist bitterlicht.

Von der kohlensauren Talkerde wird das blausaure Eisen auch zerlegt, es wird aber hiezu ein sehr anhaltendes Sieden erfordert.

Wem übrigens blos daran gelegen ist, sich ein reines blausaures Eisensalz zu verschaffen, um sich dessen als reagirendes Mittel auf Eisen zu bedienen, dem empfehle ich die blausaure Eisentalkerde. Sie ist leichter zu bereiten, als die blausauren Eisenalkalien. Man hat ebenfalls nicht nöthig, sie kristallisiren zu lassen, um sie rein zu erhalten, denn es ist hier kein Ueberschuß an Base, oder Rückhalt von kohlensaurem Eisen zu befürchten wie bei dem reagirenden Liquor, der gewöhnlich aus mildem Kali und Berlinerblau bereitet wurde. Eben so ist man vor einer Verunreinigung mit Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. sicher, wenn man nur die Vorsicht beobachtet hat, das Berlinerblau sowohl als die Talkerde zuvor hinreichend mit kochendem Wasser auszuwaschen.

Die blausaure Eisentalkerde wird durch Kali, Natrum, Ammonium, Baryt und Kalk zerlegt.

Ueber das Verhalten der blausauren Eisenalkalien zu den Auflösungen der Thonerde sind die Chemiker nicht einig. Einige behaupteten, die Thonerde werde aus ihren Auflösungen in Säuren gefällt, andere versicherten das Gegentheil.

Um dieses zu bestimmen, löste ich vier Theile Alaun im Wasser auf, und sezte so lange ätzendes Kali zu, bis die Auflösung ihre überschüssige Säure gänzlich verloren hatte, dann wurde eine Auflösung von einem Theile blausauren Eisenkalis zugesezt, und umgeschüttelt. Die Flüssigkeit blieb ganz klar, nach einiger Zeit aber trübte sie sich, und nach Verlauf von einigen Tagen hatte sich ein voluminöser Niederschlag abgesezt.

Die darüber stehende Flüssigkeit, welche nach freier Blausäure roch, wurde nun abfiltrirt. Mit salzsaurem Eisen gemischt, zeigte sich keine Spur von Blau. Durch Abdampfen schoß zuerst schwefelsaures Kali, und nachher noch unzersezter Alaun an.

Der Niederschlag war bevor dem Filtriren grünlich, nachdem er aber ausgewaschen, und der Luft zum Abtrocknen ausgesezt war, wurde er blau. Mit Salzsäure übergossen, löste sich der größte Theil dieses Präcipitates wieder auf, der unaufgelöste Theil verhielt sich als blausaures Eisen. Die Salzsäure hatte Thonerde aufgelöst, wie sich durch Kali zeigte.

Auf ähnliche Art verhielt sich die salzsaure Thonerde, als sie mit blausaurem Eisenkali behandelt wurde.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die thonerdigen Mittelsalze allerdings durch die blausauren Eisenalkalien zersezt werden, daß aber hier nicht, wie z. B. bei den talkerdigen Salzen, ein doppelter Umstand der Basen Statt habe, sondern nur ein einfacher. Die Schwefelsäure bemächtiget sich des Kalis des blausauren Eisensalzes, die Thonerde und das weiße blausaure Eisen fallen zu Boden, ohne sich mit der Blausäure verbinden zu können, die folglich hier in Freyheit gesezt wird. Dieser Vorgang erfordert einige Zeit, weil die Bestandtheile des

blausauren Eisensalzes sich durch einfache Verwandschaft in niedriger Temperatur nicht so leicht trennen lassen. Wird hingegen in eine siedende Auflösung von schwefelsaurer Thonerde ein blausaures Eisensalz gebracht, so erfolgt die Zerlegung sogleich.

Es ergiebt sich ferner hieraus, daß, wenn man bei Analysen von Stoffen, die Thonerde und Eisenoxid enthalten, zur Abscheidung des leztern blausaures Eisenkali anwenden will, man das blausaure Salz nicht im Ueberschusse zusetzen, oder doch wenigstens die Flüssigkeit nicht zu lange stehen lassen müsse, um das Niederfallen von Thonerde zu verhindern.

Nach Fourcroy soll eine Verbindung zwischen Thonerde und Blausäure Statt finden, wenn man reine Thonerde mit blausaurem Eisen kocht. *)

Daß dieses sich nicht so verhalte, zeigt uns schon das Kochen des käuflichen Berlinerblaus mit Wasser. War das Blau vorhin gehörig mit siedendem Wasser ausgewaschen, um es von den fremden Salzen zu befreien, so wird es auch durch das längste Sieden mit Wasser keine Veränderung zeigen, obwohl diese Farbe oft 0,80 Thonerde enthält. Eben so wird blausaures Eisen durch Kochen mit frisch niedergeschlagener Thonerde nicht zerlegt.

Ueber das Verhalten der Auflösungen der Glycinerde, Zirkonerde u. s. w. zu den blausauren Eisensalzen, kann ich nichts sagen, da es mir an diesen Erden fehlte. Wahrscheinlich stehen sie in einem ähnlichen Verhältnisse zu jenen Salzen, wie die Thonerde.

Wir wollen die Eigenschaften der dreifachen Verbindungen von Blausäure, blausaurem Eisen, und Alkalien, oder Erden, noch einmal kurz zusammen fassen.

*) Hermbstädts Experimentalchemie B. 3. S. 111.

Alle diese Salze ohne Ausnahme können verfertigt werden, wenn man die binären Verbindungen zwischen Blausäure und Erden oder Alkalien mit weißem blausaurem Eisen in Berührung bringt. Die Menge des blausauren Eisens auf dem Minimum seiner Oxidation, wie es in diesen dreifachen Salzen enthalten ist, hat ein bestimmtes Verhältniß. Es giebt hier keine Gradation, das blausaure Salz wird durch die Aufnahme des blausauren Eisens entweder gänzlich in das dreyfache Salz umgeändert, oder wenn des blausauren Oxiduls zu wenig ist, so geschieht diese Umänderung nur theilweise, und das Ganze verhält sich blos als Mischung, z. B. von blausaurem Kali, und blausaurem Eisenkali. So gut das salzsaure Kali in bestimmten immer gleichen quantitativen Verhältnissen erscheint, eben so bestehen diese blausauren Verbindungen aus unabänderlichen Mengen von weißem blausaurem Eisen, Blausäure, und der betreffenden Base. Es findet hier durchaus kein Plus oder Minus eines dieser Bestandtheile statt.

Das blausaure Eisen macht einen beträchtlichen Antheil dieser dreifachen Salze aus, wie wir bei der Analyse des blausauren Eisenkalis und blausauren Eisennatrums gefunden haben. Das Eisen ist nicht blos als Eisenoxidul, sondern eigentlich als blausaures Eisenoxidul in diesen Verbindungen enthalten.

Eisen auf dem Maximum der Oxidation ist nicht fähig, eine Verbindung mit der Blausäure einzugehen. Eben deshalb kann auch rothes Eisenoxid mit Blausäure und Kali nicht in Mischung treten, und ein dreifaches Salz bilden.

Die blausauren Eisensalze besitzen alle ohne Ausnahme eine gelbe Farbe, und einen gelinden salzigt bittern Ge-

schmack. Erst in der Rothglühehitze werden sie zersezt. Das Eisenoxidul reducirt sich auf Kosten des Kohlenstoffes der Blausäure, es entsteht Kohlensäure, welche an die Base gebunden bleibt; Ammonium und ein Theil Blausäure verflüchtigen sich. Das blausaure Eisensalz, dessen Oxid reducirt wurde, erscheint nun als blausaures Salz, welches mit Kohle, metallischem Eisen, kohlensaurer Base, und einem Reste noch unzersezten blausauren Eisensalzes zurückbleibt.

Vollkommen geschieht die Zersetzung, wenn ein blausaures Eisensalz mit vier Theilen schwarzen Manganesoxide gemengt und geglüht wird. Die Blausäure wird schnell in Ammonium und Kohlensäure umgewandelt.

Das blausaure Eisenammonium ist das einzige, welches bei höherer Temperatur verflüchtigt wird, und mit Zurücklassung seines blausauren Eisens in rein blausaures Ammonium übergeht.

Die blausauren Eisensalze werden durch die meisten Säuren zerlegt. Die angewandte Säure bemächtiget sich der alkalischen oder erdigten Base des Salzes, das unauflösliche blausaure Eisenoxidul fällt zu Boden, und die Blausäure endlich entweicht. Dies ist der Erfolg von der Einwirkung der Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Weinsteinsäure, Sauerkleesäure, Essigsäure u. s. w. auf diese dreifachen Salze. Bei allen diesen Säuren, selbst bei den drei stärksten geschieht die Zerlegung nur sehr langsam, wenn nicht Wärme zu Hülfe genommen wird. Doch ist hier auch auf die Affinitäten der Basen Rücksicht zu nehmen; [illegible] wird der blausaure Eisenkalk in jeder Temperatur durch Sauerkleesäure schnell zerlegt. Eben dieß geschieht bei einer Mischung von blausaurem Eisenbaryt mit Schwefelsäure.

Ein ganz anderer Erfolg hat Statt, wenn anstatt reiner Säuren, die Auflösungen von Metallen in Säuren mit den erwähnten Salzen in Berührung kommen. Hier geschieht doppelter Umtausch, die Blausäure verbindet sich mit dem Metalloxide und die Säure mit der Base.

Bei diesen Fällungen tritt aber nicht allein die Blausäure mit dem Oxide in Verbindung, sondern auch das in dem blausaurem Eisenkali enthaltene weiße blausaure Eisen geht mit dem anderen blausauren Oxide in wahre chemische Mischung. Diese dreifache Verbindung besizt Eigenschaften, die sie blos von den binären Verbindungen der Blausäure mit den Metallen eben so auszeichnen, als die blausauren Alkalien von den blausauren Eisenalkalien unterschieden sind. So ist z. B. das blausaure Kupfer gelbgrün, und auflöslich in den Säuren, das blausaure Eisen, wie es in der Fällung hinzukömmt, weiß; aber das blausaure Eisenkupfer ist blutroth, und gänzlich unauflöslich.

In einigen dieser dreifachen Verbindungen scheint das weiße blausaure Eisen nicht gegen fernere Oxidation geschützt zu sein; so erlangt z. B. das blausaure Eisensilber, welches bei der Fällung vollkommen weiß war, durch die Luft eine bläulichte Farbe, ohne übrigens seine Eigenschaften zu ändern.

Manche Metalloxide, die für sich keine Verbindung mit der Blausäure eingehen, gehen diese ein, wenn sie aus ihren Auflösungen durch blausaures Eisenkali gefällt werden. Dies geschieht also auch durch Vermittlung des weißen blausauren Eisens.

In Hinsicht der Benennungen werde ich dem früher angegebenen Grundsatze folgen. So werde ich z. B. die Verbindungen der Blausäure mit Kupfer, blausaures

Kupfer nennen; hingegen jene dreifache Verbindung von Kupfer, Blausäure, und blausaurem Eisenoxidul, die durch Fällung der Kupfersalze mittelst blausaurer Eisenalkalien erhalten wird, soll den Namen blausaures Eisenkupfer erhalten, u. s. f.

Wir wollen zuerst die Verbindungen der Blausäure mit den Metallen, nehmlich die rein blausauren Metalle, und alsdann die Verbindungen der Metalle mit Blausäure und blausaurem Eisenoxidul, oder die blausauren Eisenmetalle, durchgehen.

Verbindungen
der Blausäure mit den Metallen.

In den Auflösungen des **Platins** bringt blausaures Kali keinen Niederschlag hervor. *) Es wäre noch zu untersuchen, ob in dieser Operation sich deswegen kein Niederschlag zeigt, weil das vielleicht entstandene blausaure Platin auflöslich ist. Ich konnte keine Versuche hierüber anstellen, da es mir an diesem Metalle fehlte.

Gold. Seine Auflösung in salpetersaurer Salzsäure wurde durch Zugießen von blausaurem Kalke blutroth. Nach einigen Tagen hatte sich ein orangegelbes Pulver abgesezt, welches das blausaure Gold darstellte. Man muß nicht zu viel des blausauren Salzes zusetzen, weil sonst der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird. Auch muß hier, so wie bey allen Fällungen dieser Art, die metallische Auflösung vollkommen gesättigt sein. Das blausaure Gold wird durch Säuren nicht verändert.

Zu der Darstellung des **blausauren Silbers** ist es nicht nöthig, blausaures Kali anzuwenden. Man tröpfle nur in salpetersaure Silberauflösung so lange reine Blausäure, als noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser ist weiß, und stellt nach gehörigem Aussüßen das blausaure Silber dar.

Es ist bemerkungswerth, welche starke Anziehung die Blausäure gegen das Silberoxid zeigt. Nicht nur das salpetersaure, sondern selbst das schwefelsaure Silber wird nach meiner Beobachtung durch die Blausäure zersezt. Diese Zersetzung geschieht augenblicklich, das blausaure Silber fällt in dicken käsigten Flocken nieder, vollkommen

*) **Proust** a. a. O. S. 580.

wie salzsaures Silber. Ist genug Blausäure angewendet worden, so zeigt die abgegossene Flüssigkeit bei Prüfen mit Salzsäure keine Spur von Rückhalt an Silber.

Könnte die reine Blausäure einstens wohlfeiler erhalten werden, so wäre sie ohne Zweifel das vorzüglichste Mittel, chemisch reines Silber zu erhalten. Kein anderes Metall, in irgend einer Säure aufgelöst, wird von ihr niedergeschlagen, das oxidulirte salpetersaure Quecksilber ausgenommen, welches hier nicht in Betracht kommt. Das blausaure Silber reducirt sich in gelinder Hitze; man wäre also der so beschwerlichen Reduktion, die mit dem salzsauren Silber vorgenommen werden muß, überhoben.

Das blausaure Silber ist weiß, geschmacklos, und in Wasser gänzlich unauflöslich. Salpetersäure und Schwefelsäure haben keine Wirkung auf dasselbe, es sei dann, daß sie in einem Grade der Konzentration, und einer Temperatur angewendet würden, die hinreichend wären, die Blausäure selbst zu zerstören. Die Salzsäure hingegen zersezt das blausaure Silber gänzlich, Kraft ihrer ausschließenden Verwandschaft zum Silberoxide. Die Blausäure entwickelt sich im Augenblicke der Mischung gasförmig mit dem durchdringendsten Geruche.

Aetzendes und kohlensaures Kali und Natrum haben nicht die mindeste Wirkung auf das blausaure Silber. Im Ammonium ist es leicht und vollkommen auflösbar. Säuren fällen es aus dieser Auflösung wieder unverändert. Es verfällt sich also in dieser Hinsicht wie salzsaures Silber. Durch Abdampfen habe ich diese Auflösung nicht untersucht, weil ich mich nicht den gefährlichen Wirkungen des Knallsilbers aussetzen wollte, welches so leicht entsteht, wenn Ammonium mit Silberoxid in Berührung kommt. Salzsaures Ammonium, oder salzsaures Kali ist

nicht im Stande, das blausaure Silber zu zersetzen. Man hätte glauben sollen, die Zerlegung müßte in diesem Falle statt finden, aber selbst durch grünes salzsaures Eisen geschieht sie nicht, wo man einen Basenwechsel noch eher vermuthen könnte. Dies ist einer der wenigen Fälle, wo Silberoxid, mit einer Säure verbunden, der Wirkung der salzsauren Neutralsalze entgeht.

Anderst verhält sich die Sache bei Anwendung des Schwefelwasserstoffs. Sowohl dieser allein, als die schwefelwasserstofften Alkalien zersetzen das blausaure Silber sogleich.

Blausaures Quecksilber. Es besteht aus höchst oxidirtem Quecksilber und Blausäure. Das rothe Quecksilberoxid wird von der flüssigen Blausäure in jeder Temperatur leicht aufgenommen. Die Auflösung ist wasserklar, und liefert nach dem Filtriren und Abdampfen, das blausaure Quecksilber.

Man erhält dasselbe Salz, wenn reines blausaures Eisen in einem gläsernen Kolben mit Wasser gekocht, und so lange rothes Quecksilberoxid zugesezt wird, bis die blaue Farbe gänzlich verschwunden ist. Die abfiltrirte Flüchtigkeit wird nochmals wenigstens zwei Stunden lang mit frischem rothen Oxide gesotten, abermals filtrirt und zum Kristallisationspunkt abgedampft.

Die Kristalle des blausauren Quecksilbers sind nadelförmig, weiß und undurchsichtig. Drei Theile Wasser lösen in mittlerer Temperatur beinahe einen Theil dieses Salzes auf. Sein Geschmack ist äußerst unangenehm metallisch.

Durch Destillation lieferten mir 100 Grane 75 Grane reducirtes Quecksilber Proust hat nur 0,72 Quecksilber erhalten, er sagt aber selbst, daß sein blausaures Quecksil=

ber nicht rein gewesen sei. *) Nach meinem Versuche würde also, das Quecksilberoxid zu 0,10 Sauerstoff gerechnet, das blausaure Quecksilber aus 83,50 vollkommnem Quecksilberoxide, und 16,50 Blausäure, und Kristallisationswasser bestehen.

Das blausaure Quecksilber ist im Alkohol gänzlich unauflösbar. Die Säuren haben keine Wirkung auf dasselbe, ausgenommen die Salzsäure; durch diese wird es in ätzenden Sublimat umgewandelt, und die Blausäure entweicht.

Weder reine noch mit irgend einer Säure verbundene Alkalien zerlegen das blausaure Quecksilber. Diese Eigenschaften hat es mit dem blausauren Silber gemein.

Wird seine Auflösung mit Eisen in Berührung gebracht, so desoxidirt sich das Quecksilberoxid, es entsteht weißes blausaures Eisen, und das Quecksilber erscheint reducirt. **) Wird nebst dem Eisen noch Schwefelsäure oder Salzsäure zugesezt, so nehmen diese Säuren das sich bildende Eisenoxid auf, ehe es mit der Blausäure in Verbindung treten kann, die leztere wird also frei. Hierauf gründet sich die schon früher angeführte Scheelsche Methode die Blausäure zu bereiten.

Der Schwefelwasserstoff und das salzsaure Zinnoxidul zersetzen das blausaure Quecksilber. ***) Wird reine Blausäure in eine salpetersaure Quecksilberauflösung, in welcher das Metall zum Minimum oxidirt ist, gegossen, so fällt reducirtes Quecksilber zu Boden, in der Flüssigkeit findet man freie Salpetersäure, und blausaures Quecksil-

---

*) Proust a. a. O. S. 581.

**) Simon in Scherers Journal der Chemie. B. 8. S. 50.

***) Proust a. a. O.

beroxid. Hier also reducirte sich ein Theil Oxidul, um den andern Theil auf das Maximum der Oxidation, und zur Fähigkeit zu bringen, sich mit der Blausäure verbinden zu können. Ein ähnliches Spiel der Verwandschaften hat bei Behandlung des Zinnoxiduls mit Kalilauge und bei der Auflösung von rothoxidirtem Blei in Salpetersäure statt, nur beim lezten Falle in gerade umgekehrten Verhältnisse.

Die höchstoxidirte salpetersaure Quecksilberauflösung wird durch die Blausäure auch zerlegt, nur entsteht hier aus begreiflichen Gründen kein Niederschlag. Das ätzende salzsaure Quecksilber wird durch Blausäure nicht zersezt, wohl aber durch blausaures Kali. Umgekehrt entzieht auch das rothe Quecksilberoxid dem blausauren Kali die Blausäure, und sezt das Kali in Freiheit.

Blausaures Kupfer. Man erhält diese Verbindung am leichtesten, wenn irgend eine Kupferauflösung mit blausaurem Kali gefällt wird. Man kann sie auch nach Scheele's Angabe durch Uebergießen des kohlensauren Kupferoxides mit Blausäure erhalten. Die Blausäure treibt hier die Kohlensäure aus.

Die Farbe des blausauren Kupfers ist apfelgrün, sie nähert sich etwas dem Arsenikalkupfer, oder dem sogenannten Scheeleschen Grün, nur daß sie mehr ins gelbe spielt. Nach Proust und Scheele soll das blausaure Kupfer gelb sein. *) Ich erhielt es immer grünlicht.

Die blausaure Verbindung ist im Wasser unauflöslich. Der Einwirkung der Säuren widersteht sie jedoch nicht, das Kupferoxid wird aufgelöst, und die Blausäure entweicht. Die Kalien entziehen ihm die Blausäure, zugleich

---

*) A. a. O.

lösen sie noch einen Theil blausauren Kupfers auf, und bilden ein dreifaches Salz, auf das wir weiter unter zurükkommen werden. Der Ueberrest bleibt als blaugrünes Kupferoxid, oder vielmehr Kupferhydrat zurück. Ammonium übt dieselbe Wirkung auf das blausaure Kupfer aus; wird dasselbe aber im Uebermaaß zugesezt, so löst sich natürlich das Ganze auf.

Durch salzsaures Kupfer auf dem Minimum seiner Oxidation erhält man bei der Mischung mit blausaurem Kali einen weiß gelben Niederschlag, der bei der Berührung der Atmosphäre ins Grüngelbe übergeht. Dies ist also zum Minimum oxidirtes blausaures Kupfer.

Säuren und Kalien zersetzen dasselbe ebenfalls. Die lezteren lassen gelbes Kupferoxid zurück. *)

Blausaures Eisen. Wird blausaures Kali mit einer Auflösung des grünen schwefelsauren oder salzsauren Eisens in Berührung gebracht, so erfolgt ein grünlicht weißer Niederschlag. Hat man aber die Eisenauflösung mit kochendem Wasser bereitet, und der blausauren Kalilösung schwefelwasserstofftes Wasser zugesezt, um alle Oxidation zu verhüten, so erhält man einen vollkommen weißen Niederschlag. Sowohl dieser, als der vorige, werden bei Berührung der Luft in kurzer Zeit blau.

Unter schwefelwasserstofftem Wasser behalten sie ihre weiße Farbe unverändert lange Zeit, hingegen durch oxidirte Salzsäure werden sie augenblicklich blau. Säuren haben keine Wirkung auf diese blauen Niederschläge, behandelt man sie aber mit Kali, so erhält man kein blausaures Kali zurück, sondern blausaures Eisenkali.

---

*) Proust a. a. O. S. 580.

Nimmt man hingegen eine roth oxidirte Eisenauflösung, und mischt sie mit blausaurem Kali, so wird die Flüssigkeit einen Geruch nach freier Blausäure erhalten, und ein braungelbes Präzipitat zu Boden setzen. Dieses zeigt sich nach dem Auswaschen in Salzsäure auflöslich. Kalien nehmen nichts davon auf, kurz, es verhält sich als gewöhnliches rothes Eisenoxid.

Diese Versuche zeigen uns, daß die Blausäure mit dem Eisenoxide auf dem Maximum keine Verbindung eingehe, daß aber mit dem zum Minimum oxidirten Eisen die Verbindung wirklich statt finde, und ein weißes blausaures Eisen bilde. Dieses weiße blausaure Eisen nimmt indessen noch mehr Sauerstoff aus der Luft auf, wodurch es zur blauen Farbe gelangt. Jedoch geht diese Oxidation nicht in allen Theilen desselben vor, sondern ein Theil verhält sich auf seiner Oxidationsstufe als weißes blausaures Eisen, wie uns die Behandlung mit Kalien, wo das dreifache Eisensalz entsteht, zeigt. Es ist also das blausaure Eisen eine dreifache Verbindung, von welcher am gehörigen Orte ferner die Rede sein wird.

Diese Ansicht scheint Scheele schon gehabt zu haben, aber die vollständige Entwicklung dieser Thatsachen verdanken wir Proust, der sie in seiner schon öfters angeführten Abhandlung vortrefflich darstellte.

Ich bin bei meinen Arbeiten über diesen Gegenstand auf eine Erscheinung gerathen, die beiden angeführten Chemikern entgangen zu sein scheint. Fällt man nehmlich eine vollkommen oxidirte Eisenauflösung mit blausaurem Kali, so entsteht, wie schon früher gesagt wurde, ein Niederschlag von bloßem rothen Eisenoxide. Dieser löst sich in hinzugegossener Salzsäure wieder auf, ohne eine Spur von Blau zurück zu lassen. Läßt man aber da-

Ganze vor Hinzufügung der Salzsäure einige Zeit, z. B. 12 Stunde stehen, so wird der Niederschlag etwas grünlicht, und bei Uebergießen mit Säure sondert sich eine ziemliche Menge blausaures Eisen ab. Es ist also einleuchtend, daß die Blausäure auf ihre Kosten einen Theil des Oxides zum Oxidul heruntergebracht haben mußte, und sich dann mit diesem verbunden hatte.

Es versteht sich, daß ich mich genau überzeugt hatte, daß meine Eisenauflösung auf dem höchsten Grade der Oxidation, und die angewandten blausauren Salze vollkommen rein waren. Ich hatte diesen Versuch zuerst mit blausaurem Ammonium angestellt, und war geneigt, die Desoxidation des Oxides auf Rechnung des Ammoniums zu schieben, aber auch bei Anwendung des blausauren Kalkes erhielt ich dasselbe Resultat.

Ich fällte eine Auflösung von oxidirt salzsaurem Eisen mit Kali, alsdann schüttete ich noch etwas vollkommen reine Blausäure hinzu. Das Ganze wurde wohl verstopft digerirt. Nach Verlauf eines Tages blieb beim Hinzugießen von Salzsäure ebenfalls Berlinerblau zurück. Wurde hingegen die Säure gleich nach der Mischung hinzugesezt, so löste sich alles klar wieder auf. Es ist also gar keinem Zweifel unterworfen, daß die Blausäure in diesen Versuchen desoxidirend auf das rothe Eisenoxid wirkte.

Die Blausäure verbindet sich mit dem höchstoxidirten Zinn nicht. Die blausauren Alkalien verursachen zwar einen Niederschlag in der salpetersalzsauren Zinnauflösung, aber er verhält sich als reines Zinnoxid, da er sich nach dem Auswaschen in Salzsäure auflöst, ohne Blausäure zu entwickeln.

Ganz auf ähnliche Art verhält sich die salzsaure Zinnauflösung, in welcher das Metall zum Minimum oxidirt ist.

Es scheint also kein rein blausaures Zinnoxid möglich zu sein.

Blausaures Blei. Es wird durch Fällung des essigsauren oder salpetersauren Bleies mit blausauren Alkalien erhalten. Seine Farbe ist weiß. Es ist im Wasser unauflöslich. Alkalien entziehen ihm die Blausäure nicht. Kohlensäure hat keine Wirkung auf dasselbe, aber stärkere Säuren bemächtigen sich des Bleioxides, und machen die Blausäure frei. *)

Zink. Seine Auflösungen in Säuren verhalten sich gegen blausauren Alkalien ganz wie das Blei; es fällt nehmlich blausaurer Zink in Gestalt eines weißen Pulvers nieder, welches in Wasser unauflöslich, durch die Säuren aber zerlegbar ist.

Wismuthoxid und Blausäure gehen direkt keine Verbindung zusammen ein. Auch durch Fällen einer salpetersauren Wismuthauflösung mit blausaurem Kali, erhielt ich eben so wenig, als Scheele, ein blausaures Wismuth.

Aus der Auflösung des Spiesglanzes in salpetersaurer Salzsäure fällte blausaures Kali reines Spiesglanzoxid, und die Blausäure wurde frei.

Eben so verhalten sich die Auflösungen des mindest oxidirten Spiesglanzes, z. B. der Spiesglanzweinstein und das rauchende salzsaure Spiesglanz. **)

---

*) Scheele a. a. O. B. 4. S. 36.

**) Scheele a. a. O.

Blausaures Manganes. Diese Verbindung ist graugelb. Sie wird durch Fällen einer Manganesauflösung mit einem blausauren Alkali erhalten. Im Wasser ist sie unauflösbar, wird aber durch die Säuren zersezt.

Mit der Arseniksäure geht Blausäure keine Verbindung ein. *)

Eben so wenig erhielt ich ein blausaures Arsenik durch Mischung von blausaurem Kali, und salzsaurer Arseniklösung.

Das blausaure Kobalt ist nach Proust und Scheele braungelb. Nach des leztern Angabe ist diese Verbindung durch Säuren nicht zersetzbar. Nach Prousts Versuchen ist das blausaure Nickel und das blausaure Uran gelblicht weiß, das blausaure Titan gelb. Molybdänsäure und Tungsteinsäure gaben keine Verbindung.

Aus Mangel dieser Metalle konnte ich keine Versuche über ihr Verhalten zur Blausäure anstellen.

Ueber die Verbindungen der übrigen neu entdeckten Metalle mit der Blausäure sind noch keine Versuche angestellt worden.

Alle diese blausaure Metalloxide werden ohne Ausnahme in erhöhter Temperatur zersezt. Es bildet sich, wie schon vorhin angeführt wurde, Ammonium, Kohlenoxidgas, und Kohlensäure. Das Oxid bleibt, mehr oder weniger reducirt, mit etwas Kohle gemengt, zurück; wenn die Behandlung in verschlossenen Gefäßen geschehen ist. Das blausaure Quecksilber sublimirt sich bei schneller Hitze zum Theil unverändert. Bei langsamer Hitze bildet sich während seiner Zersetzung durch den Zusammentritt

---

*) Scheele a. a. O.

eines Theiles Kohlenstoffes und Wasserstoffes überdies noch eine Portion brandigtes Oel. Nach Proust findet diese Bildung auch bei Destillation des blausauren Goldes statt. *)

Wir gehen nunmehr zu den Niederschlägen über, welche in den Metallösungen durch die blausauren Eisenalkalien bewirkt werden. Man sieht leicht ein, daß diese Präzipitate immer eine Menge blausaures Eisen enthalten müssen, die sich nach der Quantität des zur Fällung nöthigen blausauren Eisenkalis richten wird.

In der That unterscheiden sich diese Niederschläge von den rein blausauren Metallen beträchtlich. Fast alle besitzen eine von den lezteren gänzlich verschiedene Farbe, und werden von den Säuren nicht leicht angegriffen. Die Kalien entziehen den meisten die Blausäure, und das in ihnen enthaltene blausaure Eisenoxidul, es regenerirt sich blausaures Eisenkali, und das Oxid bleibt rein zurück.

Das Platin, wenn es rein ist, erleidet in seinen Auflösungen keine Veränderung durch die blausauren Eisenalkalien.

Ganz auf ähnliche Art verhält sich das Gold. Entweder entsteht bei diesen beiden Metallauflösungen kein Basenwechsel, oder die neu entstandene Verbindung ist auflöslich, was noch zu untersuchen wäre.

Silber wird durch die blausauren Eisenalkalien vollkommen weiß gefällt, bei Berührung mit der Atmosphäre wird dieser Niederschlag allmählig hellblau. Wird er mit Kalien behandelt, so bildet sich blausaures Eisenkali, und Silberoxid bleibt zurück. Die Säuren haben keine Wirkung auf das blausaure Eisensilber, selbst die

*) a. a. O.

Salzsäure nicht. Es verhält sich also umgekehrt, wie das blausaure Silber, welches leztere der Zerlegung durch Kalien, aber nicht der Salzsäure zu widerstehen fähig ist.

Blausaures Eisenquecksilber. Man erhält es durch Kochen von rothem Quecksilberoxide mit einem Ueberschuß von blausaurem Eisen. Man filtrirt und bekommt durch Abdampfen und Kristallisation ein Salz, welches in prismatischer Form kristallisirt, und nicht in nadelförmiger, wie das rein blausaure Quecksilber. Auch ist es nicht weiß, wie das leztere, sondern Kristalle und Auflösung sind gelblicht.

Wiederholtes Kristallisiren verändert es nicht, wohl aber wird es in blausaures Quecksilber umgewandelt, wenn seine Auflösung lange anhaltend mit rothem Quecksilberoxide gekocht wird. Es scheidet sich hiebei Eisenoxid aus, und rothes Oxid wird aufgelöst.

Proust scheint anzunehmen, das blausaure Eisenquecksilber nähme bei dieser Behandlung einen Ueberschuß von Oxid auf; allein ich fand es nicht so; im Gegentheile, beide Salze, blausaures Quecksilber und blausaures Eisenquecksilber, sind wesentlich verschieden. Durch Behandlung von reiner Blausäure und rothem Quecksilberoxide in jedem Verhältnisse, erhielt ich nie ein Salz, welches prismatisch kristallisirte, sondern immer nur das nadelförmig kristallisirte blausaure Quecksilber.

Das blausaure Eisenquecksilber läßt beim Verbrennen Eisenoxid zurück. Wird seine Auflösung mit Salzsäure gemischt, so entsteht ätzender Sublimat, die Blausäure wird frei, und weißes blausaures Eisen fällt zu Boden. Ich habe die quantitativen Verhältnisse dieses Salzes

nicht genau bestimmt, doch schien es mir, daß das blausaure Eisen darinn nicht über 0,10 betrage.

Mischt man eine Auflösung des oxidirten salzsauren Quecksilbers mit blausaurem Eisenkali, so zeigt sich ein milchweißer Niederschlag, der sich lange nicht zu Boden sezt. Nach einigen Tagen geht seine Farbe ins Blaue über. Er verhält sich bei fernerer Prüfung als weißes blausaures Eisen, und die Flüssigkeit enthält blausaures Eisenquecksilber, und salzsaures Kali gelöst.

Wird statt der höchstoxidirten Auflösung kalt bereitetes salpetersaures Quecksilber genommen, so entsteht ein grauer Niederschlag, der aus weißem blausauren Eisen, und reducirtem Quecksilber besteht.

Uebrigens ist das Verhalten des blausauren Eisenquecksilbers gegen Alkalien und Säuren dem Verhalten des blausauren Quecksilbers analog.

Blausaures Eisenkupfer. Diese Verbindung wird durch Fällen der Kupferauflösungen mit blausaurem Eisenkali erhalten. Ihre Farbe ist anfänglich bluthroth, durch das Austrocknen geht sie in dunkel rothbraun über.

Säuren haben keine Wirkung auf das blausaure Eisenkupfer, die Alkalien entziehen ihm die Blausäure, und das blausaure Eisenoxidul, es entsteht blausaures Eisenkali, und ein blaugrünes Kupferhydrat bleibt zurück.

Das blausaure Eisenkali ist eins der besten Mittel, den Kupfergehalt irgend einer Flüssigkeit zu entdecken. Das Ammonium, welches hiezu gewöhnlich angewendet wird, steht diesem Salze bei weitem nach. Man lasse in zwei Gläser, deren jedes ein Pfund Wasser enthält, einen Tropfen reiner stark verdünnten Kupferauflösung fallen. In das erste tröpfle man alsdann etwas Ammonium. Selbst das geübteste Auge wird in der Flüssigkeit

kaum einen bläulichten Schimmer entdecken können. In das zweite Glas schütte man einige Tropfen reiner blausauren Eisenkalilösung, in einigen Secunden wird das Wasser durch das entstandene blausaure Eisenkupfer eine sehr bemerkbare Karmesinfarbe erhalten.

Dieser Gegenstand ist für gerichtliche Untersuchungen, z. B. von verdächtigem Essige, Brandwein, u. s. w. nicht ohne Werth. Die sogenannte Hahnemannische Weinprobe zeigt zwar einen Kupfergehalt beinahe eben so genau an, aber man ist alsdann erst noch genöthigt, zu untersuchen, ob die braune Trübung von Blei, oder Kupfer herrühre, da die Farben beider Niederschläge ziemlich gleich sind.

Das blausaure Eisenkupfer könnte eine zur Mahlerei taugliche Karmesinfarbe gewähren, aber es hat den Fehler, wie die übrigen blausauren Verbindungen; nehmlich seine Farbe verschießt bei Einwirkung der Luft und des Lichtes.

Blausaures Eisen. Wird eine mindest oxidirte Eisenauflösung mit blausaurem Eisenkali niedergeschlagen, so erhält man einen vollkommen weißen Niederschlag, welcher bei fernerer Oxidation durch die Atmosphäre zulezt dunkelblau wird.

Dieser Niederschlag ist das blausaure auf dem Minimum seiner Oxidation befindliche Eisen, eine Verbindung, deren Kenntniß wir Proust verdanken. *)

Zum Gelingen dieses Versuches ist es nach Prousts Angabe nöthig, frisch bereitetes grünes schwefelsaures oder salzsaures Eisen in vielem siedenden Wasser aufzulösen,

*) Prousts Abhandlung in Trommsdorfs Journal der Pharmazie. B. 6, S. 226. u. fg.

und etwas von dieser Auflösung in eine ebenfalls gut verdünnte siedende Auflösung von blausaurem Eisenkali fallen zu lassen. Der Niederschlag erfolgt in noch reinerer Farbe, wenn die Auflösung des blausauren Eisenkalis mit schwefelwasserstofftem Wasser bereitet war. Man sieht leicht ein, daß derselbe Erfolg jedesmahl statt haben werde, wenn nur der Zutritt des Sauerstoffes der Luft von der Mischung möglichst abgehalten wird, welches durch das Sieden der Auflösungen, oder durch den Zusatz von Schwefelwasserstoff geschieht. Es wurde schon oben bewiesen, daß das blausaure Eisenkali weißes blausaures Eisen in seiner Mischung enthalte; dieses fällt also hier mit nieder, wie ebenfalls schon früher angegeben wurde.

Oxidirte Salzsäure ändert den weißen Niederschlag sogleich in blaues blausaures Eisen um; die Oxidation zum Maximum kann sich aber nicht auf das aus dem blausauren Eisenkali mit niedergefallene weiße blausaure Eisen erstrecken; denn bei der Behandlung des blau gewordenen Niederschlages mit ätzendem Kali erzeugt man wieder die nämliche Menge blausauren Eisenkalis, welche zur Präcipitation erforderlich war, und rothes Oxid bleibt zurück. Auch findet, wie wir bei dem blausauren Kali angeführt haben, keine Verbindung zwischen höchst oxidirtem Eisen und Blausäure statt.

Das Berlinerblau muß also als eine dreifache Verbindung von Blausäure, schwarzem und rothen Eisenoxide angesehen werden. Der Analogie nach müßte es eigentlich den Namen blausaures Eiseneisen tragen, wenn dieser Name nicht zu hart wäre; denn das vollkommene Eisenoxid kann erst durch das Eisenoxidul bestimmt werden, eine Verbindung mit der Blausäure einzugehen.

Aus dieser Theorie fließt auch die Regel vor die Fabrikanten des Berlinerblaus, daß sie zur Präcipitation ihrer Blutlauge immer eine Eisenauflösung anwenden sollten, die noch nicht zum Maximum oxidirt ist. Dies muß aus dem Grunde geschehen, weil die Blutlauge immer einen beträchtlichen Antheil rein blausauren Kalis enthält, welches mit den rothoxidirten Eisenauflösungen kein Berlinerblau liefern kann, wohl aber mit den mindest oxidirten, weil es sich in dem lezten Falle sogleich eine hinreichende Menge schwarzen Oxides aneignet, um Berlinerblau mit dem übrigen roth oxidirten Eisen bilden zu können. *)

Da die Blutlauge noch überdies eine Menge kohlensauren Kalis enthält, auch das reine blausaure Eisen beinahe schwarzblau ist, so werden zu der Fällung immer mehrere Theile Alaun gegen einen Theil schwefelsaures Eisen genommen. Das kohlensaure Kali fällt alsdann die Thonerde, welche die Farbe des zugleich mit niederfallenden Eisens heller macht, und ihr mehr Körper giebt, wodurch sie für Mahler tauglicher wird.

Durch Ausglühen von möglichst getrocknetem blausaurem Eisen erhielt ich 0,52 braunrothes Eisenoxid als Rückstand: Hiernach wäre an Blausäure 0,48 zu berechnen. Proust will 0,55 Oxid erhalten haben, Wiegleb giebt 0,46 an, Westrumb 0,50. Das blausaure Eisen, dessen ich zu diesen Versuchen bediente, hatte ich nie selbst aus blausaurem Eisenkali, und salzsaurem Eisen verfertiget, sehr wohl ausgewaschen, und bei einer dem siedenden Wasser beinahe gleichkommenden Hitze aufs Beste getrocknet.

---

*) Proust a. a. O. S. 589.

Bergmann giebt an, aus hundert Theilen metallischem Eisen durch Auflösen u. s. w. 590 Theile blausaures Eisen erhalten zu haben. *) Diese Angabe ist offenbar zu groß. Hundert Theile metallischen Eisens würden nach Buchholzens Angabe 143 rothes Oxid geben, **) und das Berlinerblau zu 0,52 Oxid gerechnet, 275 Theile blausaures Eisen liefern.

Die Säuren haben auf das blausaure Eisen in gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung; die oxidirte Salzsäure und konzentrirte Salpetersäure zerstören die Blausäure, wenn sie mit Hülfe erhöhter Temperatur auf das Berlinerblau einwirken. Eben das wirkt die konzentrirte Schwefelsäure. Selbst die Salzsäure soll nach Prousts Angabe sich bei dem Kochen mit blausaurem Eisen des rothen Oxides bemächtigen, und die Blausäure in Freiheit setzen. Es ist wahr, dieser Erfolg findet zwar Statt, aber es gehört ein Sieden von mehreren Stunden dazu, um mit konzentrirter Salzsäure nur einige Grane Berlinerblau zu zerlegen.

Die Alkalien im reinen Zustande entziehen dem blausauren Eisen schon in der Kälte die Blausäure, und das blausaure Eisenoxidul, es bilden sich die schon beschriebenen blausauren Eisenalkalien, und rothes Oxid bleibt zurück. Berthollet war früher der Meinung, daß der rothbraune Rückstand von diesen Operationen ein blausaures Eisen mit Ueberschuß von Oxid sei. Wenn man Säuren darauf gösse, so nehmen diese das überschüssige

---

*) Bergmanns kleine physisch chemische Werke. Frf. 1782. 8. S. 448.

**) Buchholz in Gehlens Journal für Chemie und Physik. B. 4. S. 725.

Oxid hinweg, und der Rückstand werde wieder gewöhnliches blausaures Eisen. Dieser Erfolg hat jedoch nur dann Statt, wann entweder nicht Kali genug angewendet, oder Rückstand nicht hinreichend mit siedendem Wasser ausgewaschen wurde. Es giebt also kein blausaures Eisen mit Ueberschuß von Oxid. *)

Nach Berthollet soll auch das Berlinerblau immer noch einen Antheil blausaures Kali enthalten, welches zu seinem Bestehen nothwendig wäre. Eben so nimmt Thenard gar sechs Arten von blausauren Eisen an, drei im neutralen Zustande, und drei mit Ueberschuß von Oxid. **)

Die Angabe Berthollets widerlegt sich dadurch, daß ein vollkommen gut ausgewaschenes Berlinerblau durch Ausglühen keine Spur von Kali zurückläßt.

Was die Angabe Thenards betrifft, so wurde ebenfalls von Proust schon bewiesen, daß es nur zwei Arten blausauren Eisens gebe, das weiße und das blaue, daß das erstere durch Oxidation in das zweite übergehe, ohne daß es bei irgend einer Mittelstuffe stehen bleiben könne.

Bei der Destillation liefert das Berlinerblau Kohlensäure, Kohlenoxidgas, Ammonium, und unzersezte Blausäure. Bei dieser Operation bemerkte ich immer einige Tropfen Wassers in dem Halse der Retorte, obwohl das angewandte Berlinerblau bei einer Hitze von 80° R. getrocknet war. Dies Wasser war also wahrscheinlich ein

---

*) Proust in Gehlens Journal für Physik und Chemie. B. 3 S. 551.

**) Thenard in Gehlens Journal für Chemie und Physik. B. 3. S. 657.

Produkt des Sauerstoffes des Eisens, und des Wasserstoffes der Blausäure. Auch habe ich beobachtet, daß bei langsam steigender Hitze das Blau allmählig heller wird, und endlich ein Zeitpunkt eintrete, wo es vollkommen weiß erscheint. Hier ist also eine wahre Desoxidation des Berlinerblaues vorgegangen, durch welche es auf die Stufe des weißen blausauren Eisens gelangte. Wird das Feuer fortgesezt, bis nichts gasförmiges mehr übergeht, so bleibt in der Retorte ein schwarzer Rückstand, der aus Kohle und reducirtem Eisen besteht. Nach Prousts und Gründels Beobachtungen entzündet sich dieser Rückstand bei Berührung der Atmosphäre. Ich konnte diese Erscheinung nie gewahr nehmen, wenn ich ein reines mit Säure und Wasser vollkommen ausgewaschenes blausaures Eisen anwandte. Mag wohl dieser Erfolg von Schwefelsäure, oder schwefelsaurem Kali, welche dem käuflichen Berlinerblau meistens ankleben, herrühren? indem diese mit der entstandenen Kohle und der Thonerde einen Pyrophor bilden?

Zinn. Das blausaure Eisenkali bringt in der höchst oxidirten salzsauren Zinnauflösung einen bräunlicht gelben Niederschlag hervor, welcher seine Farbe beim Trocknen nicht weiter verändert, und wahres blausaures Eisenzinn darstellt.

Die Auflösung des Zinnes auf dem Minimum der Oxidation wird durch blausaures Eisenkali milchweiß gefällt. Diese Farbe geht bey Berührung der Luft nach und nach in die gelbe über. Uebrigens ist das blausaure Eisenzinn in den Säuren und im Wasser unauflöslich. Alkalien entziehen ihm die Blausäure, und das weiße blausaure Eisen, und lassen das Zinnoxid zurück, wenn sie nicht im Ueberschusse angewendet werden.

Blei. Das salpetersaure und essigsaure Blei wird von den blausauren Eisensalzen schmuzig weiß gefällt. Diese Farbe ist beständig. Das Verhalten des blausauren Eisenbleies gegen Wasser, Säuren und Alkalien ist dem des blausauren Zinnes gleich. Nach Bergmann soll das blausaure Eisenblei in Salpetersäure auflösbar sein. Ich habe dieß nicht bestättiget gefunden. *)

Die Auflösungen des Zinks geben durch die blausauren Eisenalkalien einen gelblicht weißen Niederschlag. Das käufliche schwefelsaure Zink fällt gewöhnlich grün nieder, wegen des Rückhaltes an Eisen, den es meistens enthält. Das blausaure Eisenzink kömmt in seinen Eigenschaften mit den vorhergehenden überein.

Blausaures Eisenwismuth. Wird durch Fällung des salpetersauren Wismuthes u. s. w. erhalten. Seine Farbe ist anfänglich gelblicht, nachher verändert sie sich in hellgrün. In Salpetersäure ist es auflöslich, und wird durch Kalien unverändert daraus gefällt, so wie durch Wasser.

Spiesglanz. Das oxidulirte und oxidirte blausaure Eisenspiesglanz verhält sich in den Farben und sonst, wie das blausaure Eisenzinn.

Manganes. Die Chemiker sind uneinig über die Farbe, mit welcher das Manganes aus seinen Auflösungen gefällt wird. Proust und andere mehr, behaupten, das blausaure Eisenmanganes sei pfirsichblüthroth. John in seiner Abhandlung über das Manganes, behauptet, die röthliche Farbe rühre von einem Kupfergehalte, entweder des Metalloxides, oder der angewandten blausau-

*) Bergmanns Werke, a. a. O.

ren Eisenverbindung her, und das reine blausaure Eisenmanganes sei weiß. *)

Nach meinen Versuchen ist Johns Angabe vollkommen richtig. Reines Manganesoxid, welches ich mir bereitet hatte, ehe mir die Abhandlung des erwähnten Chemikers zu Gesicht gekommen war, gab, in Salzsäure aufgelöst, einen vollkommen weißen Niederschlag. Es bricht in Fürstenbergischen Gruben ein braunes Manganesoxid, welches mir sogleich einen weißen Niederschlag mit blausauren Eisenalkalien gab, wenn seine Auflösung durch bernsteinsaures Ammonium von dem höchst geringen Eisengehalte befreit war. Ein sehr geringer Antheil Kupferauflösung hinzugesezt, färbte den Niederschlag gleich pfirsichblüthroth.

Die weiße Farbe des blausauren Eisenmanganes ist an der Luft beständig. Es löst sich im Wasser nicht auf, und widersteht den Säuren. Kalien haben die nehmliche Wirkung auf dasselbe, wie auf die übrigen metallischen Verbindungen dieser Art.

Das blausaure Eisenarsenik wird durch Mischung der salzsauren Auflösung des Arsenikoxides mit blausaurem Eisenkali erhalten. Es ist weiß, im Wasser unauflösbar, und wird durch Kochen mit Salpetersäure in Arseniksäure und blausaures Eisen zerlegt; hält das Sieden noch länger an, so wird das leztere auch noch zerlegt, und arseniksaures Eisen gebildet.

Die Arseniksäure verbindet sich nicht, wie leicht zu erachten, mit der Blausäure und dem blausauren Eisen des dreifachen Salzes, im Gegentheile, sie zersezt

*) John in Gehlens Journal für Physik und Chemie. B. 8. S. 484.

die blausauren Eisenalkalien in höherer Temperatur, nach der Art der übrigen Säuren.

Das blausaure Eisenkobalt zeigt sich als ein grasgrünes Pulver. Das Uran wird aus seiner Auflösung durch blausaure Eisenalkalien bluthroth gefällt, das Nikkel hingegen grünlich weiß. Molybdänsäure, und die Auflösung des Wolframoxides werden durch die blausauren Eisenalkalien nicht gefällt. Das Titan fällt sich blau, wegen seinem Eisengehalte. *) Die Auflösung des Tellurs wird durch die erwähnten Salze nicht verändert. Die salzsaure Auflösung der Columbiumsäure wird grün präcipitirt. Das Cerium wird weiß gefällt, dieses blausaure Eisencerium ist in Säuren auflöslich. Die blausauren Eisenalkalien schlagen das Palladium dunkelgelb nieder, äussern aber keine Wirkung auf die Auflösungen des Rhodiums und Iridiums.

Wir haben nun die Reihe der blausauren Eisenmetalle durchgegangen, und gesehen, wie sehr sie in ihren Eigenschaften von den rein blausauren Metallen verschieden sind. Die meisten dieser dreifachen Verbindungen widerstehen den Wirkungen der Säuren, werden aber durch die Alkalien leicht zersezt, wobei sich blausaures Eisenkali wieder erzeugt. In höherer Temperatur werden sie ohne Ausnahme, und auf dieselbe Art, wie die rein blausauren Metalle, zersezt.

Wuttig hat einige Versuche mit den blausauren Eisenmetallen angestellt; indem diese in Retorten destillirte, um eine reine Blausäure zu erhalten. Er bediente sich zu dieser Absicht, des blausauren Eisenkupfers, Zinnes, Bleies, Zinks und Silbers. Die beiden leztern liefern

---

*) Proust a. a. O.

nach der Angabe dieses Chemikers eine ganz reine Blausäure, besonders die Destillation des blausauren Eisensilbers, aus den andern angeführten Verbindungen hingegen gienge die Blausäure immer zersezt hervor.

Es ist wahr, daß bey der Destillation des blausauren Eisensilbers und Eisenbleies ein beträchtlicher Theil Blausäure unverändert übergeht. Daß aber auch ein nicht kleiner Theil zersezt werde, beweist der Umstand, daß das Metall reducirt und mit Kohle gemengt zurückbleibt. Es scheint, die Desoxidation des Oxides geschehe hier größtentheils auf Kosten des Wasserstoffs der Blausäure, denn ich habe bemerkt, daß sich im Halse der Retorte Wassertröpfchen zeigten, obwohl das blausaure Eisensilber vor dem Versuche möglichst getrocknet war. Durch die pneumatische Röhre entwich kohlensaures Gas, mit vielem Stickgase gemengt. Die übergegangene Blausäure war ziemlich rein, doch enthielt sie etwas Ammonium, obwohl mit der Feuerung frühe aufgehört wurde. Von den anderen Metallen, deren Oxide eine beträchtliche Menge Sauerstoff enthalten, wie z. B. bei dem Kupfer, Zinn, Zinkoxid, wird die Blausäure ganz zersezt herausgetrieben. Es dient wahrscheinlich hier auch ein beträchtlicher Antheil Wasserstoffs zur Desoxidation, daher erhielt ich bei diesen Versuchen Wasser, Kohlenoxidgas und Stickgas, zuweilen auch noch ammoniumhaltiges brenzlichtes Oehl, und sehr wenig, oder gar kein freies Ammonium.

Dreifache Verbindungen zwischen Blausäure, Kali, Gold- Silber- und Kupfer-Oxide.

Scheele sagt in seiner öfters angeführten Abhandlung, *) daß die Niederschläge, welche in den Auflösungen des Goldes, Silbers und Kupfers durch blausauren Kalk erzeugt sind, bei fernerem Zusatze des blausauren Salzes wieder aufgelöst würden. Diese Auflösung würde durch Kohlensäure nicht getrennt, wie dieß doch bei dem blausauren Kalke der Fall sei, es könnte also bei dieser Operation auch ein dreifaches Salz entstanden sein.

Es schien mir interessant, diese Versuche Scheeles zu wiederholen und weiter zu verfolgen, damit ich mich überzeugen könnte, ob diese Verbindungen den blausauren Eisensalzen an die Seite zu setzen wären, und welche Eigenschaften die durch sie bewirkten Metallniederschläge hätten.

Ich nahm eine Auflösung von frisch bereitetem vollkommen reinem blausaurem Kali, und schüttelte es mit blausaurem Silber, welches ich mir durch Präcipitation von salpetersaurem Silber mit reiner Blausäure bereitet hatte. Die blausaure Auflösung nahm in der Kälte eine bedeutende Menge des blausauren Silbers sehr leicht auf.

Durch Erhitzung bis zum Siedepunkte löste die Flüssigkeit nicht mehr auf, als sie bereits in der Kälte aufgenommen hatte. Diese Auflösung war wasserhell und geruchlos. Der Geschmack war nicht nur unangenehm, sondern wirklich abscheulich metallisch. Bekanntlich ist der

*) B. 4. S. 35.

Geschmack des salpetersauren Silbers und schwefelsauren Kupfers widrig genug; aber sie kommen nicht in Betracht gegen das blausaure Silberkali; dieses erregt zuerst einen süßen Eindruck auf der Zunge, welche aber gleich durch den widerwärtigsten metallischen verdrängt wird, und wohl eine Stunde lang anhält.

Nach ganz gelinden Abdunsten schoß das blausaure Silberkali in durchsichtigen farbenlosen federförmigen Kristallen an. Diese Kristalle verändern sich an der Luft nicht weiter, werden aber vom Wasser leicht gelöst. Im Alkohol sind sie unauflösbar.

Kohlensäure hat keine Wirkung auf das blausaure Silberkali. Hingegen wird dieses Salz von allen Säuren, welche das blausaure Eisenkali zerlegen, ebenfalls zersezt; nur braucht es bei jenem keine Mitwirkung der Wärme, wie bei dem lezteren. Wird z. B. nur verdünnte Essigsäure zu der Lösung des blausauren Silberkali gegossen, so bildet sich essigsaures Kali, Blausäure entweicht, und das blausaure Silber fällt unverändert zu Boden. Sezt man Salzsäure zu, so wird auch das blausaure Kali vor dem blausauren Silber zerlegt; denn der zuerst entstandene Niederschlag löst sich in frisch zugegossenem blausauren Kali wieder auf. Wird nun aber noch mehr Salzsäure zugegoßen, so zerlegt sich auch das blausaure Silber.

Kalien verändern das blausaure Silberkali ganz und gar nicht, sie mögen nun rein, oder mit einer Säure gesättigt angewendet werden. Selbst die salzsauren Alkalien sind nicht im Stande, diese dreifache Verbindung zu zersetzen, obwohl sie sonst gewiß keine andere Auflösung, welche Silberoxid enthält, verschonen.

Sowohl der Schwefelwasserstoff an sich, als seine Verbindungen mit Alkalien zerlegen das blausaure Silberkali augenblicklich, und es fällt schwefelwasserstofftes Silber zu Boden.

Ich schüttelte blausaures Gold mit blausaurem Kali so lange, bis nichts mehr von dem ersten aufgelöst wurde. Die Auflösung war orangefarben. Ihr Geschmack hatte sich von dem alkalisch bittern des blausauren Kali in einen herben metallischen verwandelt, der jedoch bei weitem nicht das Unangenehme des blausauren Silberkalis besaß.

Das blausaure Goldkali kristallisirte ebenfalls nach dem Abrauchen. Die erhaltenen Kristalle waren zu klein, als daß ich ihre Form genau hätte bestimmen können. Sie schienen mir indessen dreiseitige zugespitzte Pyramiden zu bilden. Sie waren hellgelb, und durchsichtig.

Alkalien haben keine Wirkung auf das blausaure Goldkali. Säuren zersetzen es leicht; das blausaure Gold fällt unverändert zu Boden. Zinnauflösung, sie mag in beliebigem Grade der Oxidation sein, liefert keinen Purpur. Durch Schwefelwasserstoff wird es nicht zerlegt.

Blausaures Kupferkali. Ich erhielt es auf die erwähnte Art, indem ich blausaures Kupfer mit blausaurem Kali behandelte. Die Auflösung war gelblicht, und lieferte durch Verdampfung kleine gelbe durchsichtige Kristalle. Die Form dieser war prismatisch, ihr Geschmack bitter metallisch.

Durch Kalien wird dieses Salz nicht verändert. Ammonium bringt keine blaue Farbe hervor. Schwefelwasserstoff zerlegt dasselbe nur langsam. Die Säuren zerse-

tzen das blausaure Kupferkali, und scheiden das blausaure Kupfer als grünlicht gelbes Pulver ab. Wird mehr Säure zugesezt, so wird ebenfalls noch das blausaure Kupfer zerlegt, das Kupferoxid aufgelöst, und die Blausäure abgeschieden.

Nun noch einiges über die Niederschläge, welche nach meinen Erfahrungen von diesen dreifachen Salzen in Metallauflösungen hervorgebracht werden.

Durch das blausaure Kupferkali wird das Gold grünlicht gefällt, nachher wird der Niederschlag gelbgrün. Säuren entziehen ihm das blausaure Kupfer, und lassen das blausaure Gold als gelbes Pulver zurück. Silber wird schwarzbraun gefällt, durch Salpetersäure wird dieser Niederschlag zuerst braun, dann gelb, endlich weiß, und ist dann nur noch blausaures Silber.

Wird Salzsäure angewendet, so zersezt sich auch das leztere noch, und man findet salzsaures Silber. Eisen-Auflösung, worinn das Eisen zum Maximum oxidirt ist, giebt durch blausaures Kupferkali ein Gemenge von rothem Oxide, und blausaurem Kupfer. Grüne Eisenlösungen werden grüngelb gefällt. Säuren nehmen das Kupfer auf, und es bleibt blausaures Eisen zurück. Blei fällt weißgrün zu Boden, Zink, Wismuth und Magnesium gelblichtweiß, durch Zusatz von Säuren werden diese Alle mit Ausscheidung der Blausäure aufgelöst. Oxidulirtes und oxidirtes Zinn werden zwar gefällt, der Niederschlag ist aber nur Zinnoxid mit blausaurem Kupfer gemengt.

Das blausaure Silberkali präcipitirt die Goldauflösung gelbweiß. Säuren haben keine Wirkung auf diesen Niederschlag, bloß Salzsäure zersezt das in ihm

enthaltene blausaure Silber. Kupfer fällt bläulicht weiß zu Boden, Säuren lösen einen großen Theil wieder auf, der weiße Rückstand ist dann blausaures Silber. Rothoxidirte Eisenlösungen geben rothes Oxid und blausaures Silber, grüne ein grünlichtes Präcipitat, welches in Säuren unauflösbar, durch Salzsäure in weißes blausaures Eisen und salzsaures Silber verwandelt wird. Zink, Blei und Wismuth werden weiß gefällt, Magnesium grauweiß. Säuren zersetzen diese blausauren Oxide, und lassen das blausaure Silber zurück. Zinn auf dem Minimum und Maximum seiner Oxidation giebt mit dem blausauren Silberkali einen weißen käsigten Niederschlag, der aber nur ein Gemenge von reinem Zinnoxid und blausaurem Silber ist. Auch Spiesglanzlösungen geben dasselbe Resultat.

Blausaures Goldkali. Es fällt das Silber weißgelblicht, das Kupfer gelbgrün, rothe Eisenlösung verhält sich, wie gegen die vorhergehenden Salze; grüne giebt ein grünes Präcipitat, hingegen geben Blei, Wismuth und Zink, Präcipitate, die bloß Mischungen der reinen Oxide mit blausaurem Golde sind. Zinn auf beiden Stufen der Oxidation wird durch das blausaure Goldkali weißgelb gefällt. Salzsäure entwickelt aus diesen Niederschlägen Blausäure und löst das Zinnoxid auf, ohne das blausaure Gold zu berühren. Salzsaures Magnesium gab keinen Niederschlag.

Die Quecksilberauflösungen werden durch unsere dreifache Salze zerlegt, es bildet sich blausaures Quecksilber, und das blausaure Oxid, welches den dritten Bestandtheil der dreifachen Verbindung ausmacht, fällt zu Boden.

Die Kalien zersetzen die Niederschläge, welche von den angeführten dreifachen Salzen in Metallauflösungen hervorgebracht werden. Es wird dasselbe dreifache Salz regenerirt, das zur Fällung gedient hatte.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei der Berührung von blausaurem Golde, Silber und Kupfer mit blausauren Alkalien wirklich dreifache Salze gebildet werden. Diese Salze verändern die Pflanzenfarben nicht mehr, kristallisiren regelmäßig, werden durch Kohlensäure nicht zerlegt, und geben mit den Metallösungen eigenthümliche Niederschläge. Das blausaure Silberkali widersteht der Einwirkung der salzsauren Alkalien, das blausaure Kupferkali zeigt mit Ammonium gemischt, keine blaue Farbe, das blausaure Goldkali endlich giebt mit den Zinnauflösungen keinen Purpur. Dies sind lauter Beweise des sehr kräftigen Zusammenhanges ihrer konstituirenden Bestandtheile. In dieser Hinsicht verdienen sie ohne Zweifel ihren Platz neben dem blausauren Eisenkali einzunehmen.

Doch stehen diese Salze wieder in anderer Rücksicht unter denselben. Ihre Zersetzung geschieht bei der Mischung mit selbst schwächeren Säuren bei dem Augenblick der Berührung, da hingegen das blausaure Eisenkali lange Zeit, oder Hülfe der erhöhten Temperatur braucht, wenn es durch Säuren zerlegt werden soll. Die Niederschläge, welche durch das blausaure Eisenkali erzeugt werden, widerstehen ohne Ausnahme der Wirkung der Säuren und besitzen meistens solche Farben, die weder dem reinen blausauren Metalle noch dem blausauren Eisen für sich zukommen. Sie bilden wahre chemische Verbindungen des blausauren Metalles mit dem blausauren Eisen.

Anderst verhält es sich mit den Niederschlägen, die durch das blausaure Gold= Silber= und Kupferkali hervorgebracht werden.

Wie wir gesehen, werden sie durch Säuren sehr leicht zersezt, ja selbst gänzlich aufgelöst, wenn beide blausauren Metalle, die den Niederschlag bildeten, für sich in Säuren auflöslich waren. War eins nicht auflöslich, so blieb es zurück, ohne an den Veränderungen des andern Theil zu nehmen. Auch ihre Farben verhielten sich so, als ob sie bloße Mischungen wären. Hierin macht zwar das blausaure Kupfersilber eine Ausnahme, indem dasselbe schwarz ist, doch widersteht es den Säuren auch nicht, die ihm das Kupfer leicht entziehen.

Durch meine Versuche ward ich also in der Hoffnung getäuscht, mittelst dieser neuen dreifachen Verbindungen vielleicht eben so schöne Farben zu erhalten, als das blausaure Eisen ist.

Ob es noch andere dreifache Verbindungen von Blausäure, Kalien, und Metalloxiden gebe, als das blausaure Eisenkali, und die drei von mir beschriebenen, wage ich nicht zu entscheiden. Wenigstens mit Zink, Blei, Spiesglanz, Zinn, Wismuth, Magnesium und Quecksilber konnte ich keine darstellen. Vielleicht wäre es mit einigen andern Metallen möglich, dreifache Salze mit Blausäure und Kalien zu bilden.

Der Streit, ob die Blausäure eine wahre Säure sei, ließe sich bald entscheiden, wenn man darüber einig wäre, ob Oxigenation, oder die Fähigkeit, Basen zu neutralisiren, den Charakter der Säuren bestimmte. Daß die Blausäure diese leztere Eigenschaft im hohen Grade besitze, ist bekannt genug, sie geht, wie wir gesehen, in manchen Fällen selbst den drei stärksten Säuren voran.

Mehrere Eigenschaften hat sie mit der Hydrothionsäure gemein. Auch diese enthält keinen Sauerstoff, steht in ihren Verbindungen mit den alkalischen Basen sogar der Kohlensäure nach, verhält sich aber ganz anderst gegen die Metalle, da manche dieser Verbindungen den kräftigsten Säuren widerstehen.

Ueber die Gegenwart
der Blausäure in Pflanzen.

Seit der vortreffliche Scheele die Blausäure entdeckte, wurden von vielen Chemikern Versuche mit derselben angestellt, und allen die sie nur einmal bereitet hatten, mußte der ausgezeichnete Geruch dieser sogenannten Säure auffallen. Er wurde immer mit dem der geriebenen bittern Mandeln, oder des höchst konzentrirten destillirten Wassers, welches aus den Blättern des Kirschlorbers (prunus laurocerasus L.) bereitet wird, verglichen. In der That hat auch die Blausäure, wenn sie mit vielem Wasser verdünnt ist, eine große Aehnlichkeit mit dem Geruche der erwähnten Substanzen. Wahrscheinlich durch diese Analogie wurde im Jahre 1802 der Pharmazeutiker Bohm in Berlin darauf geleitet, das destillirte Wasser der bittern Mandeln, und des Kirschlorbeers auf Blausäure zu untersuchen. Er fand auch wirklich, daß die erwähnten Wässer, wenn sie mit einem geringen Antheil ätzender Kalilauge vermischt, mit Eisenauflösung gefällt, und der grünlichte Niederschlag mit Säure ausgewaschen wurde, eine blaue Substanz zurückließen, welches sich als blausaures Eisen verhält. Ohngefähr zu derselben Zeit machte Schrader die nehmliche Endeckung. Anfänglich wollte einigen Chemikern diese Operation nicht gelingen, der Erfolg aber wurde von Gehlen, Vauquelin, Buchholz und andern mehr bestätigt. *)

Indessen waren die Meinungen der Chemiker über die Erscheinung der Blausäure in diesen destillirten Wäs-

*) Scheres Journal der Chemie, B. 10. und Gehlens neues Journal. B. 1.

sern noch immer getheilt; einige glaubten, dieselbe möchte aus den Bestandtheilen dieser Wässer erst durch diesen Versuch erzeugt werden, und dies geschähe mittelst der Reaktion ätzender Alkalien, und Kraft der Verwandschaft des Eisenoxides zur Blausäure. Andere hingegen sahen das Oel, welches bei Destillation der kernbittern Pflanzenkörper erscheint, und durch welches auch diese destillirten Wässer ihre Eigeschaften erhalten, vielmehr als ein Vehikel der Blausäure an.

Ich werde nun die Versuche anführen, die ich über diesen Gegenstand unternommen habe.

Zwei Pfunde bittere Mandeln wurden zerstossen, und ihres fetten Oels durch kaltes Auspressen möglichst beraubt. Sie kamen nun in eine kleine verzinnte Destillirblase von Kupfer, und wurden mit einer hinreichenden Menge Wasser übergossen. Nun wurde so lange destillirt, als das übergehende Wasser Geruch und Geschmack besaß. Noch war keine Spur ätherischen Oels zu bemerken. Die Blase wurde ausgeleert, und das Destillat aufs neue über zwey Pfunde bitterer Mandeln abgezogen. Diesmal giengen die ersten Portionen Wassers schon milchigt über. Indessen wurde das Uebergegangene nochmals über dieselbe Menge Mandeln cohobirt.

Die Destillation wurde so lange fortgesezt, als das Wasser noch weislicht übergieng. Auf diese Art wurden aus sechs Pfunden bittern Mandeln, eine Drachme und vierzig Grane ätherischen Oeles, und zwei Pfunde höchst konzentrirten Mandelwassers erhalten. Das Oel erschien goldgelb, und war spezifisch schwerer als Wasser. Sein Geruch sowohl, als jener des Wassers war sehr durchdringend kernhaft, und der Geschmack brennend bitter.

Eine Unze dieses Mandelwassers wurde mit 15 Tropfen ätzender Kaliauflösung gemischt, und so lange grünes schwefelsaures Eisen zugesezt als noch ein Niederschlag erfolgte. Auf den Zusatz von etwas Salzsäure, gieng die Farbe des graugrünen Niederschlages in dunkelblau über. Nach dem Aussüßen und scharfen Trocknen auf dem Filtrum wog er 2, 5 Grane.

Auf ähnliche Art wurden 20 Grane ätherischen Mandelöls behandelt. Sie lieferten acht Grane blausaures Eisen.

Die blauen Niederschläge sind wirklich blausaures Eisen. Werden sie nach dem Aussüßen mit etwas Kalilauge behandelt, so entsteht blausaures Eisenkali, welches das roth oxidirte Eisen dunkelblau, Kupferauflösungen blutroth, u. s. w. fällt.

Zwanzig Pfunde Kirschensteine ließ ich zerstoßen, in vier Portionen abtheilen, und auf die bei den Mandeln angeführte Weise destilliren. Das erhaltene Wasser roch und schmeckte zwar ziemlich kernbitter, aber bei der Prüfung einer Unze dieses Wassers mit Kali und Eisenauflösung wurde der Niederschlag von Salzsäure beinahe gänzlich wieder aufgelöst; Die Flüssigkeit behielt zwar eine blaue Farbe, aber die Menge des entstandenen Eisens war zu gering, um auf der Wage geschäzt zu werden.

Ich muß hier noch anführen, daß die zu diesem Versuche angewendeten Kirschensteine von zahmen veredelten Kirschen genommen waren. Dieß mag wohl die Ursache gewesen sein, warum die Ausbeute an blausaurem Eisen so gering ausfiel. Es ist bekannt, daß die süßen Mandeln bei der Destillation mit Wasser keine Spur von Blausäure geben.

Und doch ist es gewiß, daß diese Früchte bloß durch Kultur und Veredlung der bittern Mandeln entstanden sind. Ich hatte nicht Gelegenheit, die Kerne der kleinen schwarzen in dem Schwarzwalde wildwachsenden Kirschen zu untersuchen. Es ist aber kein Zweifel, daß diese nicht ebensoviel Blausäure enthalten, als nur immer die bittern Mandeln. Es wird aus diesen schwarzen Kirschen, die zerquetscht der weinigten Gährung überlassen werden, eine große Menge sogenannten Kirschenwassers, oder vielmehr Kirschengeistes bereitet. Vor der Destillation wird noch eine gewisse Menge zerstoßener Kerne hinzugefügt, um dem Destillat den angenehmen Kerngeruch und Geschmack mitzutheilen. Es kam mir einstens ein solcher Kirschengeist unter die Hände, der auf steinerne Krüge gefüllt war, welche vorhin ein eisenhaltiges kohlensaures Wasser enthielten, und wahrscheinlich nicht gereinigt worden sind. Bei dem Ausgießen fand ich in dem Kirschengeist blaue Kügelchen, die einige Grane im Gewichte betrugen, und sich bei der Prüfung durch Säuren und mit Kali als blausaures Eisen verhielten. Dieses Produkt mußte sich durch die Einwirkung der Blausäure des Kirschengeistes auf das den Wänden des Kruges noch anklebende kohlensaure Eisenoxidul gebildet haben. In der That, einige Unzen Kirschengeistes liefern durch die Behandlung mit Kali und Eisenauflösung immer eine Spur blausauren Eisens.

Um zu sehen, welche Produkte die Pfirsichblätter, die auch einen starken kernbittern Geruch besitzen, liefern würden, so ließ ich sechs Pfund dieser Blätter in einer Destillirblase mit einer hinreichenden Menge Wassers destilliren, das überzogene Wasser wurde von neuem über sechs Pfunde der erwähnten Blätter cohobirt, und diese

Operation noch zweimal wiederholt. Durch dieses Verfahren erhielt ich aus 24 Pfund Pfirsichblätter drei Pfund konzentrirten Wassers, und kaum eine Drachme hellgelben Oels, welches im Wasser zu Boden sank.

Im Geruch und Geschmack verhielten sich das Oel und das Wasser genau so, wie jenes, welches aus den bittern Mandeln erhalten wurde. Auch bei der Prüfung mit Kali, Eisenauflösung, und Auswaschen mit Säure und Wasser erhielt ich dieselbe Menge blausauren Eisens, die mir die gleiche Quantität des aus den Mandeln erhaltenen Oeles und Wassers lieferte.

Durch die angeführten Versuche war nun bloß die von andern Chemikern gemachte Erfahrung bestätigt, daß diese von den kernbittern Pflanzen destillirten Wässer und Oele die Eigenschaft besitzen, mit Kali und Eisenauflösung blausaures Eisen zu liefern. Es war mir nun auch ferner darum zu thun, mich zu überzeugen, ob die Blausäure in den erwähnten Substanzen, durch die so mächtige Reaktion der ätzenden Alkalien vielleicht erst erzeugt würde, oder mit andern Worten, ob sie unter diesen Umständen als ein Produkt, oder als Edukt zu betrachten sei. Es mußten also die ätzenden Basen vermieden, und andere Körper gewählt werden, welche eine starke Anziehung zur Blausäure haben. Ich stellte hierüber folgende Versuche an.

1) Vier Unzen des erwähnten Mandelwassers wurden mit 20 Granen höchst fein geriebenen rothen Quecksilberoxide gemischt. Nach einer gelinden Digestion von einigen Stunden wurde die Mischung in eine kleine gläserne Retorte mit Vorlage gebracht, und bei raschem Feuer die Hälfte übergezogen. Das übergezogene Wasser war weißlicht, nach einigen Stunden setzen sich unge-

fähr sechs Tropfen gelbes schweres Oel zu Boden. Der Apparat wurde nun aus einander genommen. Das Oel sowohl als das Wasser hatte einen bitter beißenden Geschmack, aber der Geruch war sehr von dem des reinen Mandelwassers verschieden. Das durchdringende, flüchtige, welches den so sonderbaren Eindruck auf den Gaumen und die Lunge hervorbringt, war gänzlich verschwunden. Die Flüssigkeit wurde mit dem Oele durch Schütteln vermischt, und eine Unze davon mit grünem schwefelsaurem Eisen und Kali behandelt. Bei dem Hinzugießen von Salzsäure löste sich der Niederschlag gänzlich wieder auf, und auch nicht eine Spur blausauren Eisens zeigte sich.

Die in der Retorte rückständige Flüssigkeit war ganz geruchlos. Der Geschmack kündigte sich ebenfalls nicht mehr bitter an, sondern stark merkurialisch. Als sie durch Filtriren von dem überflüssigen Quecksilberoxide befreit war, so wurde sie durch kohlensaures, ätzendes Kali und Schwefelsäure geprüft. Es zeigte sich keine Veränderung. Jetzt wurde Salzsäure zugesetzt, und augenblicklich entwickelte sich der durchdringendste Geruch nach Blausäure.

2) In einem andern Versuche wurden vier Unzen Pfirsichblätter-Wasser mit einer halben Drachme rothen Quecksilberoxides digerirt, und alsdann einige Minuten gekocht. Die filtrirte Flüssigkeit lieferte durch Abdampfen sechs Grane blausauren Quecksilbers, welches in feinen weißen Nadeln kristallisirte.

3) Frisch bereitete schwefelsaure Eisenauflösung wurde mit mildem Kali gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen mit drei Unzen Mandelwasser übergossen, und in starke Digestionshitze gebracht. Nachdem Salzsäure im Uebermaaß zugesetzt war, so blieb blausaures Eisen zurück, welches

wohl getrocknet, sieben Grane wog. Dies war also ungefähr die nämliche Menge, welche das Mandelwasser bei Behandlung mit Kali u. s. w. geliefert hätte.

4) Aus essigsaurem Kupfer bereitete ich mir durch Fällen mit mildem Kali kohlensaures Kupfer. Zwanzig Grane davon wurden mit Wasser höchst fein zerrieben, in einem Glase mit drei Unzen Pfirsichblätter-Wasser übergossen und einen Tag lang digerirt, und dann filtrirt. Auf das rückständige Kupferoxid, dessen Farbe itzt mehr ins hellgrüne fiel, wurde Salpetersäure getröpfelt. Zuerst entwich Kohlensäure, nachher aber blausaures Gas mit seinem bekannten Geruche.

5) In vier Unzen des erwähnten Mandelwassers goß ich salpetersaures Silber. Augenblicklich wurde die Flüssigkeit trübe, und es setzte sich in kurzer Zeit ein weißes käsigtes Prinzipitat zu Boden. Nach dem Auswaschen wurde es mit ätzendem Kali, Schwefelsäure, und Salpetersäure geprüft. Es zeigte sich keine Aenderung; als es aber mit Salzsäure übergossen wurde, kündigte sich sogleich das blausaure Gas durch seinen eigenthümlichen erstickenden Geruch an.

6) Vier Unzen Pfirsichblätter-Wassers wurden auf diese Art behandelt, nur daß anstatt salpetersauren Silbers schwefelsaures Silber angewendet wurde. Der Niederschlag war vollkommen derselbe wie in dem letzten Versuche. Nur wurde er nicht mit Salzsäure behandelt, sondern getrocknet in einem gläsernen Schälchen der Hitze ausgesetzt. In kurzer Zeit entwickelten sich Dämpfe von Blausäure, der Niederschlag wurde alsdann schwarz. Nach einer leichten Glühung löste er sich nun in Salpetersäure mit Entwicklung von salpet-

richtsauren Dämpfen auf, und ließ etwas Kohle zurück. Er war also in regulinisches Silber umgewandelt worden.

7) Zwanzig Grane des ätherischen Mandelöhles wurden mit fünf Unzen Mandelwassers durch Schütteln vermengt, und in eine kleine Retorte zu einer Auflösung von fünfzig Granen frisch bereiteten kaustischen Kalis in einer halben Unze Wassers gegossen. Durch gelinde Siedhitze zog ich nunmehr die Hälfte der Flüssigkeit herüber. Das Destillat war anfänglich milchweiß, es setzte sich aber kein Oel zu Boden, obwohl wegen der geringen Menge der Flüssigkeit sich wenigstens dreißig Grane hätten absondern müssen. Das Wasser blieb lange trübe, und setzte nach und nach eine weiße flokkigte Materie ab, welche nur wenige Grane betrug, einen scharfen Geschmack hatte, und an der Flamme eines Lichtes mit Zurücklassung von etwas Kohle verbrannte. Die destillirte Flüssigkeit selbst besaß noch einen kernbittern Geschmack und Geruch, welcher sich aber gegen das reine Mandelwasser eben so verhielt, als wie das bei der Behandlung des Mandelwassers mit Quecksilberoxid erhaltene Destillat. Sie reagirte gegen Pflanzenfarben geringe alkalisch; als ihr etwas kohlensaures Wasser zugesetzt wurde, so trübte sie eine vollkommen gesättigte Auflösung des salzsauren Kalkes. Diese Flüssigkeit enthielt also eine Spur Ammonium.

Nach dem Zusatz von etwas ätzendem Kali und oxidulirter Eisenauflösung löste sich der entstandene Niederschlag in Salzsäure gänzlich wieder auf, ohne der Flüssigkeit auch nur einen blauen Schimmer zu ertheilen.

Die in der Retorte rückständige Flüssigkeit besaß keinen Geruch, ihr Geschmack war scharf alkalisch, aber

doch etwas bitter. Das Kali war nicht mehr völlig kaustisch, denn es trübte das Kalkwasser. Es wurde nun eine hinreichende Menge schwefelsauren Eisens, und dann Salzsäure zugegossen. Das erhaltene Berlinerblau wog kaum sieben Grane.

Aus diesen Versuchen folgt unwidersprechlich, daß jenes destillirte Wasser und Oel, welches aus den Mandeln und Pfirsichblättern erhalten wird, wirklich schon gebildete Blausäure enthalte. Dieß beweißt uns die Reaktion jener Destillate auf Quecksilberoxid, kohlensaures Eisen und Kupfer, salpetersaures und schwefelsaures Silber, u. s. w. Der erste Versuch zeigte uns ferner, daß dem ätherischen Oele der Blausäuregehalt benommen werden könne, ohne daß es aufhöre, sich als schweres ätherisches Oel zu zeigen; ja es behält nachher noch einen Grad von kernbitterem Geruch und Geschmack, obwohl dieser alsdann sehr von dem des blausäurehaltigen Oeles und Wassers abweicht.

Um zu erheben, welchen Erfolg eine Oxidation des seiner Blausäure beraubten Oeles haben könnte, zog ich das in dem ersten Versuche erhaltene Destillat von neuem über etwas oxidirt salzsaures Kali ab. Das Oel und das Wasser giengen mit vermindertem Geschmack und Geruche über, waren aber durch diese Behandlung nicht wieder in den Stand gesetzt worden, vermittelst des bekannten Verfahrens blausaures Eisen, oder sonst eine Spur von Blausäure zu zeigen.

Ich schlug einen entgegengesetzten Weg ein, und ließ Pfirsichblätterwasser, welches durch Abziehen über schwefelsaures Silber von seinem Blausäuregehalt befreit war, mit etwas ätzendem Ammonium stark digeriren, und

nachher bei raschem Kochen destilliren. Die übergegangene Flüssigkeit wurde mit Eisenauflösung gefällt, aber es zeigte sich abermals keine Spur von blausaurem Eisen.

Der siebente Versuch bewies, daß das ätherische Mandelöhl bei dem Sieden mit ätzender Lauge zersetzt werde. Dies ist im Grunde nicht befremdend, wenn man die Reaktion der ätzenden Basen auf die ätherischen Oele, oder überhaupt auf die kohlenwasserstoffhaltigen Substanzen kennt. Bei diesem Sieden wurde auch ein Theil des gebildeten blausauren Kalis wieder zersetzt, daher die Spur des Ammoniums in dem Destillate, die Entstehung von Kohlensäure, und die verhältnißmäßig geringere Ausbeute an blausaurem Eisen.

Daß die Reaktion des Kalis die Blausäure dieser Substanzen nicht zu vermehren vermöge, wird durch den dritten Versuch klar, wo keine ätzende Base, sondern nur kohlensaures Eisen in dem Spiel war.

Es ist also gewiß, daß das ätherische Oel nur als Vehikel für die Blausäure diene, daß es an und für sich eine Art von kernbitterem Geschmack und Geruch, und eine größere spezifische Schwere als das Wasser besitze, welche Eigenschaften durch Entziehung der Blausäure nicht geändert werden. Die von diesen Pflanzen abdestillirten Wässer haben ihre Eigenschaften nur dem Antheile ätherischen Oeles zu verdanken, welches sie aufgelöst zu erhalten im Stande sind. Wenn man daher diese Wässer bei raschem Feuer destillirt, so geht das Oel mit den ersten Portionen Wassers über, setzt sich aber mit seinem verhältnißmäßigen Gehalte an Blausäure wieder ab, und das darüber stehende Wasser liefert nicht mehr blausaures Eisen als zuvor. Der Rückstand in der Retorte ist hingegen bloßes Wasser.

Warum das Wasser bei der Destillation nicht dem Oele die Blausäure entziehen könne, läßt sich leicht aus der weit größern Anziehung der Blausäure gegen die ätherischen Oele überhaupt begreifen. Ich habe schon früher angeführt, daß, wenn ätherische Oele mit Wasser, welches mit blausaurem Gase angeschwängert ist, geschüttelt werden, sie dem Wasser die Blausäure größtentheils entzögen.

Nach Buchholzens Meinung wäre Ammonium der Bildung des blausauren Eisens nicht günstig; als er nehmlich Mandelöhl mit Ammonium schüttelte, und dann mit Eisenauflösung u. s. w. behandelte, erhielt dieser Scheidekünstler weniger blausaures Eisen, als bei einem andern Versuche, wo er Kali angewendet hatte. Ich konnte in diesen Versuchen keine Verschiedenheit bemerken; obwohl ich Ammonium, Kali, und Kalkwasser ohne Unterschied anwendete, erhielt ich beständig dasselbe Resultat.

Es ist noch zu bemerken, daß Buchholz sich zum Fällen einer rothoxidirten Eisenauflösung bediente. *) Wäre diese Eisenauflösung wirklich vollkommen oxidirt gewesen, so hätte dieser Gelehrte gewiß auch keine Spur blausauren Eisens erhalten, weil blausaures Kali mit rothoxidirten Eisen kein Berlinerblau liefern kann, es sei dann, die Blausäure wäre mit dem rothen Oxide lange genug in Berührung gelassen worden, um einige Theilchen davon desoxidiren zu können.

Auch Vauquelin will aus einem Wasser, daß er von Aprikosenkernen abgezogen hatte, durch Mischung

---

*) Buchholz in Gehlens neuem allgemeinen Journal für Chemie. B. 1. S. 83.

mit Kali und rothoxidirter Eisenauflösung blausaures Eisen erhalten haben.

Ueberdies bemerkt dieser Scheidekünstler noch, das von ihm verfertigte Wasser hätte die Lakmustinktur geröthet. *) Diese Eigenschaft konnte ich wahrlich nie bemerken, denn diese Wässer enthalten keine Spur von einer andern Säure, und die Blausäure, wie bekannt, reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Schrader hat sehr richtig bemerkt, daß eine Auflösung, welche das Eisen zum Maximum oxidirt enthalte, nicht fähig sey, mit den angeführten Wässern Berlinerblau zu liefern. **)

Ich hätte sehr gewünscht, auch Versuche über das aus dem Kirschlorbeer gewonnenen Wasser und Oel anzustellen. Es war mir aber nicht möglich, da dieser Strauch in unsern Gegenden nur selten in Gärten gepflanzt und in Winterhäusern unterhalten wird, daher keine hinlängliche Menge frischer Blätter zu bekommen waren. Es ist zu vermuthen, daß dieses Oel an Blausäure reicher sein möchte, als die Oele der übrigen kernbittern Pflanzen, da es eine so heftige Wirkung auf den thierischen Organismus ausübt.

Ueberhaupt scheint das ganze Geschlecht Prunus von einem Gehalt an Blausäure nicht frei zu sein. So auch das Geschlecht Amygdalus. In dem Amygdalus persica ist jenes ätherische Oel nicht allein in den Blättern enthalten, sondern auch in den Blüthen und Kernen, ja selbst in dem Holze. Ich bemerkte bei einem alten Pfir-

---

*) Neues allgemeines Journal der Chemie von Gehlen. B. 1. S. 78.

**) Gehlens Journal a. a. O. S. 393.

sichstamme, der durchgesägt wurde, nachdem er schon einige Jahre gelegen hatte, einen äußerst durchdringenden bittern Mandelgeruch an der frischgesägten Stelle, hätte man eine hinreichende Menge dieses Holzes geraspelt, und mit Wasser destillirt, so wäre ohne Zweifel blausäurehaltiges ätherisches Oel erschienen.

Nach Schraders Bemerkung sollen auch die Blüthen des Schlehendorns oder Prunus spinosa bei der Destillation mit Wasser ein Produkt geben, welches durch die bekannte Behandlung blausaures Eisen zu liefern fähig ist. *) Ich erhielt diese Notiz zu spät, um den Versuch wiederholen zu können. In der That besitzen die Blüthen dieser Pflanze den kernbittern Geruch, wiewohl ziemlich schwach.

Aehnliche Produkte liefern die Kerne des Prunus avium, Prunus armeniaca, Prunus domestica und Prunus cerasus. Bei dem letztern sollen nach Gmelin selbst die jüngern Zweige, die Fruchtstiele, und Blattstiele durch die Destillation ein Wasser liefern, welches im Geruch und Geschmack und Wirkungen vollkommen mit dem Wasser der bittern Mandeln übereinkommt, also ohne Zweifel auch Blausäure enthält. **) So verhalten sich auch die jungen Blätter des Prunus padus.

Nach Beobachtungen, die ich mich entsinne gelesen zu haben, soll der Genuß der Petersilie ***) den Papageien und andern Vögeln den Tod bringen. Auch liefert diese Pflanze bei der Destillation ein schweres im Wasser

*) Schrader a. a. O.

**) C. Gmelin flora Badensis, Carlsruhe 1806. T. 2. pag. 359.

***) Apium petroselinum, L.

zu Boden sinkendes ätherisches Oel. Enthält dieses Oel etwa auch Blausäure? —

Das in den bittern Kernern enthaltene fette Oel, nimmt an der Blausäure keinen Antheil. Es ist hinreichend bekannt, daß das ausgepreßte Oel der bittern Mandeln keineswegs von dem aus den süßen Mandeln erhaltenen fetten Oele verschieden ist. Eben so verhalten sich die übrigen bittern Kerne, welche neben dem so höchst geringen Antheile ätherischen Oeles eine bedeutende Menge eines geruchlosen und vollkommen milden fetten Oeles enthalten.

Es ist schwer zu erklären, warum sich Blausäure nur in der natürlichen Klasse der Pflanzen, die wir Steinfrüchte, Drupacea, nennen, gebildet findet.

Welche Zusammenwirkung von Ursachen veranlaßte wohl den Stickstoff, dieses Prinzip des Animalismus, mit dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe jenes bestimmte Verhältniß einzugehen, durch welches sich Blausäure bildet? eine Verbindung, die sonst ausschließend durch die Kunst erzeugt wird. *) Die Blausäure zeigt sich nicht nur allein in den höchsten Ausbildungen dieser Pflanzen nehmlich der Blüthe und der Frucht, sondern auch in den Blättern, ja selbst in dem Holze von einigen. Hingegen enthält sie der fleischige Theil der Frucht nicht, wie dann selbst die Beeren des Kirschlorbeeres ohne Nachtheil häufig genossen werden. Vorzüglich enthalten sie die Kerne, und von diesen am meisten das dünne den Kern umkleidende Häutchen.

Bereits ist schon oben angezeigt worden, daß die äthe-

*) Man wird hier das sogenannte natürliche Berlinerblau nicht einwerfen, denn es ist noch keineswegs bestimmt, ob diese blaue Substanz nicht etwa blos phosphorsaures Eisen sey.

rischen Oele das blausaure Gas in Menge aufnehmen. Läßt man blausaures Gas durch Oele dieser Art strömen, welche für sich einen heftigen Geruch haben, z. B. durch Terpentin=Oel, so verschwindet der demselben eigenthümliche Geruch, und wird von dem spezifischen Geruche der Blausäure verdrängt. Schütteln mit Wasser benimmt ihnen die Blausäure nicht, wohl aber schütteln mit ätzender Kalilauge, und alsdann zeigt sich der Geruch des angewandten Oeles wieder. Dies ist ein neuer Beweis, daß bei den destillirten Oelen der bittern Kerne der besondere milde Kerngeruch ihnen eigenthümlich sei, denn dieser bleibt zurück, wenn man ihnen ihren Blausäuregehalt auf irgend eine Weise entzogen hat; so lange sie aber noch Blausäure enthalten, ist ihr eigenthümlich sanfterer Kerngeruch von dem flüchtigen beißenden der Blausäure begleitet.

Ich ließ blausaures Gas, welches aus einer halben Unze blausaurem Eisenkali entwickelt wurde, in drei Drachmen ätherischen Oeles treten, das in unsern Gegenden aus den Tannenzapfen gewonnen wird. Dieses Oel ist wasserhell, sehr leicht, und besitzt einen weit mehr aromatischen Geruch als das gewöhnliche Terpentinöl. Es befand sich in einem engen Gläschen über einer Unze Wassers, das pneumatische Rohr reichte bis auf den Boden des Wassers. Die Gasentwicklung geschah schnell, so daß das Wasser und Oel in beständiger Mischung waren. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, und die Flüssigkeiten einige Zeit ruhig gestanden waren, zeigten sich auf den Boden des Fläschchens etwa fünfzehn Tropfen eines goldgelben schweren Oeles. Es wurde abgesondert. Im Alkohol war es leicht auflöslich, und entzündete sich am Lichte mit heller Flamme. Sein Ge=

ruch war beinahe wie der Geruch der Blausäure, nur etwas beißend kampferartig. Einige Tropfen dieses Oeles mit ätzender Lauge, grünem schwefelsaurem Eisen, und Säure behandelt, lieferten eine verhältnißmäßig bedeutende Menge blausauren Eisens.

Das über dem Wasser stehende Oel hatte ebenfalls einen erstickenden Blausäuregeruch, auch war die Farbe etwas gelblicht geworden. Auf die vorige Art behandelt, gab es eine größere Menge von Berlinerblau, als eine gleiche Quantität bittern Mandelöhls geliefert hätte. Dieses Oel wurde nun noch einmal einem Strome von blausaurem Gas ausgesezt, welches aus der gleichen Menge blausauren Eisenkalis entwickelt wurde, um zu sehen ob noch mehr des schweren niedersinkenden Oeles erhalten werden könnte. Es sonderte sich auch wirklich noch etwas ab, jedoch kaum der dritte Theil der bei der ersten Operation erhaltenen Menge. Seine Farbe war dunkler, auch war etwas dickflüssiger, übrigens verhielt es sich wie das vorhergehende.

Diese Ursachen zeigen uns eine, wiewohl noch sehr unvollkommene Nachahmung des schweren Oeles, das man bekanntlich aus den bittern Kernen erhält. Es ist wahr, das künstliche schwere Oel hatte keineswegs den Geruch des natürlichen, aber es stimmte doch in seinen übrigen Eigenschaften mit diesen überein. Sonderbar bleibt es immer, warum sich so wenig dieses Oeles erzeugte, da doch der andere Antheil noch eine so beträchtliche Menge Blausäure zurück behielt.

Die fetten Oele nehmen, wie schon früher gesagt, keine Blausäure auf, eben so liefern auch die ausgepreßten Oele der bittern Kerne keine Spur dieser Substanz.

Wirkung der Blausäure auf den thierischen Organismus.

Schon dem Griechen Dioskorides war es bekannt, daß der Genuß bitterer Mandeln Thieren tödlich sei. *) Späterhin entdeckte man vorzüglich diese Eigenschaft in den Blättern des Kirschlorbeers, besonders in dem über dieselbe abgezogenen Wasser, so wie in den hinlänglich konzentrirten Wässern, die über bittere Mandeln, Pfirsichblätter, u. d. gl. destillirt wurden.

Früher schon war einige Aehnlichkeit des Geruchs und des Geschmackes zwischen der von Scheele entdeckten Blausäure und diesen Wässern bemerkt worden. Als in denselben nachher von Bohm und Schrader wirklich die Gegenwart der Blausäure aufgefunden war, so mußte man auf den Gedanken gerathen, ob nicht etwa dieselbe an der so heftigen Wirkung des Kirschlorbeers Antheil nehme, oder vielleicht gar für sich selbst ähnliche Wirkungen hervorbrächte. Soviel mir bekannt ist, war Gehlen der erste, welcher diese Vermuthung äußerte. **) Schrader rechtfertigte dieselbe, indem er Vögeln durch einige Tropfen und auch durch die Dünste der Blausäure in kurzer Zeit Empfindung und Leben raubte. ***)

In der That, es schien mir eine interessante Unter-

*) Er sagt: Die bittern Mandeln tödteten Füchse und Würme. Der leztere Ausdruck ist wahrscheinlich einem verdorbenen Texte zuzuschreiben. Man sehe die Ausgabe mit der Uebersetzung des Iani Antonii Saraceni. Sumtibus haeredum Wechelii. 1598. pag. 83.

**) Scherers Journal der Chemie. B. 10. S. 132.

***) Gehlens Journal. B. 1. S. 393.

nehmung, die Wirkungen dieser Substanz auf thierische Organismen selbst zu prüfen. Ich dachte durch Versuche dieser Art einige Aufschlüsse über die Natur der narkotischen Mitttel zu erhalten, indem ich mir vornahm zu bestimmen, wie die Wirkung der Blausäure, sich zu jener des Kirschlorbeeres, des kräftigsten Narkotikums, verhalte.

Zu diesen Versuchen bediente ich mich einer Blausäure, die ich nach der im Anfange dieser Abhandlung angegebenen Weise bereitet hatte. Acht Unzen Wassers enthielten die aus vier Unzen blausaurem Eisenkali mittelst Schwefelsäure entwickelte Blausäure. Sie war ganz frisch bereitet und vollkommen rein.

Einem gesunden starken Hunde mittlerer Größe wurden zwölf Tropfen Blausäure eingegossen, wovon nach Abzug dessen, was bei dem Eingeben verschüttet wurde, und was an der Zunge im Rachen 2c. hängen blieb, wohl höchstens acht Tropfen den Magen erreicht haben mögen. Ueberdieß muß ich noch bemerken, daß dieser Hund kaum eine Stunde zuvor mehrere Teller vermischter Speisen gefressen hatte, die Wirkung mußte nach diesem Fraß äußerst erschwert sein.

So gering nun die Gabe, und so sehr auch die Einwirkung der Blausäure auf den mit Speisen vollgepropften Magen gehindert war, so war dennoch der Moment des Hinunterschlingens und Hinstürzens des Thieres beinahe derselbe. Gleich darauf erfolgte der heftigste Opisthotonus, der Kopf wurde bis auf den Schwanz zurückgezogen. Koth und Harn flossen unwillkührlich, die Extremitäten waren steif, der Rachen weit aufgesperrt, die Zunge hervorhängend. Die Respiration war äußerst erschwert, alle Muskeln, die nur in der entferntesten Be-

ziehung zu dieser Funktion standen, suchten sie zu befördern, kaum alle halbe Minuten erfolgte ein mit äußerster Anstrengung verknüpfter Athemzug. Diese Inspiration war mit einem Tone verbunden, gleich dem Geröchel eines an Erstickung sterbenden Menschen. Die Augen waren starr, gegen das Licht unempfindlich, eben so war auch das Gehör nicht mehr affizirbar. Dennoch lebte das Thier, wenn man diesen Zustand anderst Leben nennen will, noch gegen vier Stunden.

Bei der Sektion fand sich im Schlunde und Oesophagus nichts widernatürliches, der Magen war leicht entzündet, wie auch der Anfang der dünnen Gedärme. Die Leber war schwarzblau, und voll von Blut, ebenso verhielt sich die Milz. Die übrigen Eingeweide des Bauches waren natürlich. Hingegen fanden sich die Lungen blau, mit kleinen schwarzen Flecken gedüpft, und stark mit Blut angefüllt. Die Aorta war gänzlich blutleer, so auch die linke Herzkammer, die rechte aber, so wie die Hauptvenenstämme von Blut strotzend. So fand sich auch noch Blut in den kleinern Arterienstämmen, z. B. in der Coronaria ventriculi. Sowohl in diesen, als in den Lungen, der rechten Herzkammer und den Hauptvenen war das Blut nicht koagulirt, sondern dicklicht flüssig, wie Oel, blauschwarz und klebricht.

Im Gehirne wurde nichts besonderes bemerkt, außer daß die Blutgefäße mehr als gewöhnlich mit Blut angefüllt schienen.

Die rückständigen Speisen verriethen nicht mehr den geringsten Geruch nach Blausäure, das Flüssige wurde abfiltrirt, und mit ätzender Kalilösung gemischt, diese lieferte aber mit Eisenauflösung kein Berlinerblau und

zeigte überhaupt keine Reaktion auf Metalllösungen, welche berechtiget hätte, auf noch rückständige unveränderte Blausäure zu schließen.

Einem andern größern und stärkern Hunde, der seit zwölf Stunden nichts zu fressen bekommen hatte, wurden vierzig Tropfen der vorigen Blausäure eingegeben. Sie hatte kaum den Magen berührt, so stürzte der Hund mit dem heftigsten Opisthotonus und allgemeiner Starrheit zu Boden. Eben so zeigte sich auch die äußerst gehemmte Respiration. Nach sechs Minuten erfolgte der Todt.

Die Sektion lieferte beinahe dieselben Resultate, wie bei dem vorigen Hunde. Der Magen zeigte keine Spur von Entzündung, die Lunge, Leber und Milz waren voll dunkeln Blutes, eben so die rechte Herzkammer, und die Hauptvenenstämme. Die Aorta hingegen und die größern Schlagadern waren völlig blutleer. Diesmal war die Harnblase voll Urin, und krampfhaft geschlossen. Im Gehirne fand sich nichts widernatürliches. Das Blut hatte dieselbe schwarzblaue Farbe, und öhlichtklebrige Beschaffenheit, wie bei dem vorigen Versuche.

Einem andern Hund ähnlicher Größe und Stärke wurden 30 Tropfen der nehmlichen Blausäure eingeflößt. Es erfolgten ganz ähnliche Symptome in gleichem Grade. Nach Verlauf von etwa vier Minuten, als sein Todt nicht mehr ferne schien, wurde ihm ein halber Eßlöffel voll milder Kalilösung eingegossen. Kaum war eine halbe Minute verflossen, so erholte er sich sichtbar, der Opisthotonus ließ nach, der Hals wurde beweglicher, die Starrheit der Extremitäten verminderte sich, und hörte endlich ganz auf. Nun versuchte das Thier verschiedenemal auf die Beine zu kommen, jedoch gelang es ihm

anfangs nicht, als es endlich wieder auf die Füße kam, so taumelte es in dem Zimmer wankend herum, gleich einem Betrunkenen. Nach Verlauf einer halben Stunde erholte es sich beinahe gänzlich, soff nun Wasser und Milch mit Begierde, und befand sich auch nachher fortdauernd gesund und wohl.

Einem etwas kleinern Hunde wurde eine Mischung von zwanzig Tropfen Blausäure, und ebensoviel Kalilösung, die den fünften Theil ihres Gewichtes an reinem Kali enthielt, eingeschüttet. Er schien einige Zeit nachher sich wohl etwas unbehaglich zu befinden, versuchte zu brechen, brachte es aber nicht zu Stande, erholte sich indessen nach einer Stunde wieder ganz. Derselbe Versuch wurde noch einmal den nehmlichen Tag wiederholt, mit dem Unterschiede, daß anstatt der Kalis zehen Tropfen ätzendes Ammonium der Blausäure zugesetzt wurden. Der Erfolg fiel von dem des vorigen Versuches keineswegs verschieden aus.

Den folgenden Tag gab ich dem nämlichen Hunde dreyßig Tropfen Blausäure ein. Gleich nach der Eingabe bekam das Thier fünf und zwanzig Tropfen der erwähnten Kalilösung, der ich vorhin noch sechs Tropfen von grüner schwefelsaurer Eisenauflösung beygemischt hattte. Sobald diese Flüssigkeit den Magen erreicht hatte, ließen die Zufälle, die nach dem ersten Eingießen der Blausäure schon angefangen hatten, sogleich nach, und das Thier befand sich nachher fortdauernd wohl.

Einer jungen halb ausgewachsenen Katze wurden sechs Tropfen ätherischen Oeles, welches nach der im vorhergehenden Abschnitte angeführten Art mit Blausäure angeschwängert war, eingegeben. Sie wurde so-

gleich starr, es trat die erschwerte Respiration ein. Nach etwa fünf Minuten erfolgte der Todt.

Ich werde mich nicht dabei verweilen, Versuche über die Wirkung der Blausäure auf Vögel zu erzählen. Sie wirkt auf diese Thiere als das tödtlichste Gift; ein einziger Tropfen tödtet einen kleinen Vogel schnell mit allgemeiner Erstarrung. Werden mehrere Tropfen angewendet, so stirbt der Vogel fast in dem nämlichen Augenblicke, in dem die Flüssigkeit die Zunge berührt. Wird Blausäure in einer etwas größern Menge Vögeln auf Wunden angebracht, so tödtet sie diese Thiere unter Konvulsionen. Selbst wenn nur einige Tropfen in die Augen gegossen, oder auch mittelst einer mit Blausäure bestrichenen Feder um und in den After angebracht werden, verlieren kleine Vögel in kurzer Zeit das Leben.

Ich wählte ferner einen Hund mittlerer Größe, um mich zu überzeugeu, welche Wirkungen die Blausäure auf den thierischen Organismus hervorbringe, wenn sie unmittelbar in das Blut gelangt. In dieser Absicht wurde das Thier auf einem Brette festgebunden, die Haare auf der innern Seite des rechten Vorderfußes wegrasirt, und eine Vene vorsichtig mit einer Lanzette so weit geöffnet, als nöthig war, die enge Mündung einer kleinen silbernen Spritze hineinzubringen. Vorhin war eine Mischung von acht Tropfen Blausäure mit einem Theelöffel voll Wassers in die Sprütze gegossen worden. Ihre Mündung wurde nun in die Oeffnung der Vene gebracht und der Stempel langsam niedergedrückt. Kaum mochte alle Flüssigkeit ins Blut gelangt seyn, so öffnete der Hund mit einer konvulsivischen

Bewegung das Maul, als ob er schreien wollte, aber in demselben Augenblicke starb er.

Bei der Sektion fand sich beinahe dasselbe, was sich bei den Thieren, die durch innerlich gegebene Blausäure vergiftet werden, findet. Fontana in seinem Werke über das Viperngift, wo er sagt, das Oel und das Wasser des Kirschlorbeers tödte die Thiere schnell, wenn es in eine Vene eingesprützt werde, fährt sodann fort: Le poumon est taché de petits points noirs, le sang paroissoit visqueux et stagnant dans les vaisseaux de ce viscère, et je le trouvai visqueux et noir dans le coeur. *) Die Beschreibung dieses Erfolges paßt vollkommen auf die Untersuchung des Hundes, welchen ich durch eingesprützte Blausäure tödtete. Die Gefäße der harten Hirnhaut, die Lungen, die Leber und Milz waren voll von schwarzem zähen Blute, so auch die Venen; die größern Arterien waren hingegen gänzlich leer.

Was die Wirkungen der blausauren metallischen Verbindungen auf den thierischen Organismus betrift, so habe ich darüber nur mit dem blausauren Quecksilber Versuche angestellt, theils weil es die einzige auflösliche Verbindung dieser Art ist, theils weil beyde Faktoren desselben schon an und für sich eine tödtliche Wirkung auf den thierischen Organismus äussern.

Zwei Grane kristallisirten blausauren Quecksilbers wurden in einem Theelöffelvoll destillirten Wassers gelöst, und einem starken gesunden Hund eingegossen.

---

*) Fontana Traité sur le venin de la vipère, le Laurier cerise etc. Florence 1781. 4. T. 2. pag. 337. 340.

Er wurde unruhig, bekam Neigung zum Brechen, zitterte an den Extremitäten, hatte sich aber nach einigen Stunden gänzlich wieder erholt.

Einige Tage nachher wurden demselben Hunde fünf Grane blausauren Quecksilbers in zwey Drachmen Wassers gelöst, auf einmal eingeschüttet. Nach Verlauf einer Viertelstunde befand er sich, wie es schien, sehr übel, verkroch sich in einen Winkel, da er versuchen wollte zu gehen, fiel er einigemal um, ohne übrigens Konvulsionen zu haben, oder sonst Zeichen eines Schmerzens von sich zu geben. Man hatte die Vorsicht gebraucht, ihm achtzehn Stunde vorhin keine Speise zu geben, er konnte sich also bey leerem Magen nicht erbrechen, obwohl er Reiz dazu zu haben schien. Mehrere Stunden floß ihm ein zäher speichelartiger Schleim aus dem Rachen, aber nach Verlauf eines halben Tages hatte er sich vollkommen erholt.

Aus diesen Versuchen kann man schließen, daß die Blausäure ohne Zweifel das heftigste und tödtlichste Gift sey. Es versteht sich, daß ich hier unter der Rubrik Gift, nicht Arsenik, Sublimat ꝛc. begreife, welche bloß chemisch wirken, indem sie Kraft ihres Sauerstoffes die organischen Gebilde aufätzen, also bei unmittelbarer Berührung eines Zentralorganes wie der Magen, nothwendig denselben, und mit ihm das Leben zerstören müssen.

Ich habe absichtlich zu diesen Versuchen mich der Hunde bedient. Diese Thiere ertragen, wie bekannt ist, starke Gaben narkotischer Gifte ohne Nachtheil für ihr Leben. Ein mittelmäßig starker Hund bekömmt z. B. von einer halben bis zu einer Drachme Opium

in Substanz zwar heftige Konvulsionen, aber entgeht doch gewöhnlich dem Tode.

Auch brauche ich wohl nicht anzuführen, daß die Blausäure, deren ich mich zu den erwähnten Versuchen bediente, bei weitem nicht den stärksten Grad von Konzentration besaß. Das blausaure Gas war nemlich mit Wasser aufgefangen worden, um jeden Irrthum in den Resultaten zu vermeiden. Alkohol nimmt weit mehr dieses Gases auf; er wirkt alsdann aber auch desto tödtlicher auf Thiere. Ich habe mich davon durch Versuche überzeugt, daß von diesem mit blausaurem Gas möglichst angeschwängerten Alkohol kaum die Hälfte der Menge nöthig ist, um Thiere eben so schleunig, ja noch schneller zu tödten, als bei Anwendung der angeführten gewässerten Blausäure. Die Resultate dieser Versuche waren übrigens den andern vollkommen gleich.

Nach meinen Untersuchungen nahm Schwefeläther am meisten von blausaurem Gase auf. Gewiß müßte eine solche durch den Aether noch mehr differenzirte Blausäure das tödtlichste Gift für die thierischen Organismen sein. Ich zweifle nicht, daß dreyßig Tropfen mit blausaurem Gase vollkommen gesättigten Alkohols, oder zwanzig Tropfen auf gleiche Art vorbereiteten Aethers hinreichend seyn würde, einem Menschen in wenigen Minuten das Leben zu rauben. Eine stärkere Gabe, z. B. von einer halben Unze, würde fast so schnell wie der Bliz tödten.

Bei den Versuchen, die ich mit der Blausäure anstellte, war oft nicht zu vermeiden, daß ich viel von ihren Ausdünstungen einathmete; dann empfand ich eine vorübergehende Betäubung und leichten Schwindel

im Kopfe. Auch habe ich öfter vier bis fünf Tropfen der verdünnten Blausäure, deren ich mich zu den Versuchen mit Thieren bedient hatte, auf ein Stückchen Zucker getröpfelt, selbst eingenommen. Jedesmal folgte in kurzer Zeit Betäubung im Kopfe, mit Begleitung von Schwindel, ohne jedoch irgend eine andre Folge hervorzubringen.

Erst später erfuhr ich zufällig die Wirkung des blausauren Gases auf den Organismus an mir selbst. Ich hatte auf die früher angegebene Weise Schwefeläther mit jenem Gase angeschwängert. Es verflüchtigte sich schon während der Operation blausaure Naphta mit dem durchdringendsten Geruch, obwohl das den Aether enthaltende Gläschen mit Schnee umgeben, und die Fugen der Gefäße bestens verklebt waren. Die Gasentbindung hatte aufgehört, und die Flüssigkeit fieng an in der pneumatischen Röhre zu steigen. Nun eilte ich den Apparat auseinander zu nehmen. Dieses gelang nicht gleich, aus Uebereilung hielt ich das Gläschen in der warmen Hand, von welchem zum Unglück noch der Stöpsel auf die Erde fiel. Die Zeit war hinreichend eine große Menge blausauren Gases aus dem Aether unter heftigem Schäumen zu entwickeln, so daß ein Theil der Flüssigkeit über das nicht ganz volle Gläschen hinaus stieg, und das ganze Laboratorium mit dem heftigsten Geruch erfüllte.

Während diesem Vorgange hatte ich eine große Menge der ätherischen Blausäure eingeathmet, empfand auch unmittelbar starke Beklemmungen auf der Brust, und erschwerte Respiration. Nach Verlauf einer Viertelstunde befiel mich heftiger Frost, abwechselnd mit einer brennenden Hitze. Zugleich empfand ich Betäubung

im Kopf und Schwindel. Das Fieber dauerte ungefähr 12 Stunde, der anhaltende Schwindel mit Beklemmung und Mattigkeit wohl gegen 8 Tage, während denen ich das Bett hüten mußte. Die ersten Tage hatte ich ein nicht wohl zu beschreibendes Gefühl in der Milz, das ich vorher in meinem Leben nie empfunden hatte. Es war kein Schmerz, allein es kam mir vor, als wenn die Milz im Wachsen oder Anschwellen begriffen wäre. Die Lage und Ausdehnung dieses Organs konnte ich mit dem Finger so deutlich angeben, als ob es ausser dem Körper läge, doch aber war äusserlich nichts zu fühlen. Nach Verlauf von 14 Tagen war mein Wohlbefinden wieder gänzlich hergestellt.

Zwey andere Personen, die zu gleicher Zeit im Laboratorium arbeiteten, die aber wohl nicht den zehnten Theil von so vielem Gase, wie ich, eingeathmet hatten, bekamen ebenfalls Schwindel, Hitze und Uebelkeiten. Diese Zufälle endigten sich bei ihnen durch Erbrechen, auf das sie sich wiederum wohl befanden.

Die ausnehmende Flüchtigkeit des Aethers und der mir begegnete Zufall hielt mich ab, über die Einwirkung dieser Substanz Versuche an Thieren anzustellen, deren Resultate ohnehin nicht zweifelhaft seyn konnten.

Gegenmittel wider die Blausäure, wenn ein Mensch zufällig oder absichtlich damit vergiftet worden wäre, kündigen sich von selbst an. Kalien sind es. Es versteht sich, daß dieselbe nicht in vollkommenen kohlensauren Zustande angewendet werden können, weil die Kohlensäure von der Blausäure nicht ausgetrieben werden kann. Gewöhnliche Potasche, sogenannter Salmiakgeist, Eau de Luce und im Nothfalle eine gewöhnliche Aschenlauge wären schon hinreichend. Noch besser wäre es,

wenn man diesen Flüssigkeiten etwas Eisenvitriol zusetzen könnte, weil durch diese Mischung bei Berührung der Blausäure sogleich blausaures Eisenkali entstehen würde. Aus begreiflichen Gründen würden bei einer Vergiftung dieser Art, Säuren keine Erleichterung noch Heilung verschaffen.

Im vorhergehenden Abschnitte habe ich schon bewiesen, daß die Blausäure in bittern Kernen schon gebildet enthalten sei. Wir wollen nun betrachten in welcher Analogie die Wirkung der destillirten Wässer und Oele von bittern Kernen gegen den thierischen Organismus stehen.

Die meisten Versuche dieser Art sind mit dem Oele und Wasser des Kirschlorbeers angestellt worden. Ueber die Substanz haben nebst mehreren andern Langrisch, Vater, Mead, Madden, Mortimer, Perzival und vorzüglich Fontana Untersuchungen angestellt.

Die erhobenen Resultate sind verschieden ausgefallen, je nach dem die Kirschlorbeerbereitungen in größerer oder geringerer Menge in höherer Konzentration, bei schwächern oder stärkern Thieren angewendet worden sind. Doch stimmen alle darin überein, daß eine starke Gabe Kirschlorbeerwassers Konvulsionen, Opisthotonus, erschwerte Respiration und in kurzer Zeit den Todt verursachen. In den After eingesprizt tödte es beinah eben so schnell, als in den Magen gebracht. *) Kleinen Thieren auf Wunden in größerer Menge gegossen, bringt es gleichfalls den Todt. **) Bei der Sektion von Thieren, die durch Kirschlorbeer vergiftet worden sind, findet sich nach Aussage

---

*) Madden philosophical Transactions Vol. 37. p. 89. und Mortimer eod. loc. p. 166.

**) Fontana a. a. O. S. 127.

dieser Schriftsteller der Magen wenig oder gar nicht entzündet, die Lungen, die Gehirngefäße und die Venen voll Blutes, die Arterien hingegen gänzlich leer. Ueber die Beschaffenheit des Blutes sind die Schriftsteller nicht einig. In wenigen Fällen, will es Mortimer im Zustande der Gerinnung gefunden haben.*) Vater hingegen behauptet, es bei seinen Versuchen immer flüssig gefunden zu haben.**) Kurz vorhin habe ich eine Stelle Fontana's angeführt, in welcher dieser große Physiker behauptet, das Blut eines durch Einspritzung von Kirschlorbeergeist getödteten Kaninchens, flüssig, schwarz und klebricht gefunden zu haben. Bei einem andern Versuche, wo er sich des Oeles zum Einspritzen bediente, sah er das Blut schwarz und geronnen. Dieser Erfolg mag wohl die natürliche Wirkung des ätherischen Oeles gewesen sein.

Es würde mich zu weit führen, wenn ich alle Resultate der mit dem Kirschlorbeer gemachten Versuche hier aufzählen wollte. Um der Kürze Willen muß ich also hier vorzüglich auf die angeführte Schrift Fontana's verweisen.

Sonderbar ist es, daß man nicht mehr Untersuchungen über das Gegengift des Kirschlorbeers anstellte. Daß die Säuren hier nichts wirken könnten, sah man bald ein. Man begnügte sich, Milch in großer Menge zu empfehlen; sie konnte aber nur durch Verdünnung des Giftes etwas helfen. Mead führt an, daß ein Hund, welcher durch Kirschlorbeerwasser dem Tod nahe gebracht

*) A. a. O.

**) Vater diss. d. Laurocerasi indole venenata, Wittemb. 1737. p. 24.

war, von etlichen Tropfen eingegossenen Salmiakgeistes sich wieder vollkommen erholt habe. *) Dieser wichtige Versuch wurde späterhin nicht wiederholt. Selbst Fontana scheint er entgangen zu sein. Dieser Gelehrte, der sonst so genaue Versuche anstellte, scheint deren wenige über die Gegenmittel des Kirschlorbeergiftes angestellt zu haben.

Er erzählt, daß Kirschlorbeeröhl, welches er einige Zeit an der Sonne eindicken ließ, doch noch giftige Eigenschaften gezeigt hätte. Als er aber dieses dicke Oel in Alkohol auflöste, durch hinzugegossenes Wasser wieder fällte, und dann noch auswusch, so wirkte es nicht mehr tödtlich. **) Dieser Versuch beweißt, daß das Oel für sich keine tödtlichen Wirkungen hervorbringe, und daß ihm hier der Alkohol das wirksame Prinzip (die Blausäure) entzogen haben mußte.

Derselbe Gelehrte führt an, daß eine Mischung von trockenem Aetzkali und Kirschlorbeeröhls, in Menge auf Wunden aufgelegt, doch noch Tauben getödtet hätte, und schließt hieraus, das Kali hebe die Wirkungen des erwähnten Oeles nicht auf. ***) Entweder war bey dieser Operation des Aetzkalis zu wenig, oder weil es ganz trocken angewendet wurde, so konnte es dem Oele nicht frühe genug die Blausäure entziehen, um den Tod des Thieres zu verhindern. Der Versuch war überdies noch an Tauben angestellt worden, welche, so wie die Vögel überhaupt durch eine ausnehmend geringe Menge dieser Gifte das Leben verlieren. Fontana war hier auf dem

*) Mead in Op. T. 2. de Venenis p. 195.
**) a. a. O. S. 153.
***) Fontana a. a. O. S. 341.

richtigen Wege, hätte er Mischungen von Kirschlorbeer Präparaten mit Aetzkali bei größeren Thieren, und auch innerlich angewendet, so würde er ganz andere Resultate erhalten haben.

Ohngefähr zehn Jahre später als Fontana, machte Schaub wichtige Versuche über das Gift des Kirschlorbeers bekannt. Dieser Gelehrte entdeckte, daß Kirschlorbeerwasser, wenn es mit Kali vermischt wurde, in den stärksten Gaben ohne Nachtheil, von Tauben und andern Thieren verschlukt werden könnte, bei denen doch das nehmliche Wasser ohne Kali in ganz kleinen Gaben Konvulsionen und den Todt verursachte. *) Er schloß aus diesen Erscheinungen, daß das Agens des Kirschlorbeers saurer Natur sein müßte, da es durch Kalien unwirksam gemacht, und gleichsam neutralisirt würde. Es ist mir leid, daß ich die angeführte Schrift nie zu Gesicht bekommen konnte.

Ueber diesen Gegenstand sehe man auch Stammler, der ähnliche Resultate erhielt. **)

Wegen Mangel an Kirschlorbeerblättern war es mir nicht möglich, Versuche dieser Art anzustellen. Ich habe jedoch bei Anwendung des konzentrirten Mandelwassers dieselben Erfolge beobachtet. Wenn ich dieses Wasser mit etwas ätzendem Kali mischte, so konnte ich einer Taube einen ganzen Eßlöffel voll und noch mehr eingie-

*) Schaub Dissertatio sistens Laurocerasi qualitates medicas ac venenatas, imprimis veneni essentiam. Marburg 1792. 8.

**) Dissertatio inaug. sistens aquae Laurocerasi vires et usum medicum. Iena 1796. 8.

ßen, ohne schädliche Wirkung. Die nemliche Taube starb von einem starken Theelöffelvoll unvermischten Wassers in Zeit von einigen Minuten unter Konvulsionen. Eben so war auch das Wasser, welches ich über rothes Quecksilberoxid und dasjenige, was ich über ätzendes Kali abgezogen hatte, auf Thiere vollkommen unwirksam.

Das bittere Mandelöhl, wenn es gleichwohl mit Kali vermischt ist, tödtet Tauben und andere kleinere Vögel zu 10 bis 12 Tropfen gegeben, dies ist aber ohne Zweifel nur die Wirkung des ätherischen Oeles; denn wenn man Vögeln eine gleiche Quantität eines andern ätherischen Oeles, vorzüglich eines schwerern, eingiebt, sterben sie ebenfalls, so gut als nach Fontanas Versuchen Meerschweinchen u. d. gl. durch einen Löffelvoll Weingeist in kurzer Zeit das Leben verlieren.

Das Pfirsichblätterwasser, welches ich mir auf die angeführte Weise bereitet hatte, und in seinen Wirkungen auf Thiere dem bittern Mandelwasser nicht nachstund, wurde durch Zusatz von Kali auch unwirksam. Eben so verhält sich das Pfirsichblätter-Oel.

Ohne Zweifel würden die Oele und Wässer der Kirschkerne, Aprikosenkerne, dieselben Erscheinungen zeigen, so wie alle Wässer, die aus den kernbittern Pflanzen bereitet werden und Blausäure enthalten. Aus diesem Grunde ist das Kirschenwasser aus den englischen Officinen ausgeschlossen, weil man bemerkt haben wollte, daß es bei kleinen Kindern, denen es eingegeben wurde, Konvulsionen erregt habe. *) Wenn die Beobachtung richtig war, so muß dieses Wasser über die

*) Mead. l. c. p. 196.

Vorschrift konzentrirt gewesen sein, da das gewöhnliche in den Offizinen vorräthig gehaltene Kirschenwasser viel zu verdünnt ist, um ähnliche Folgen befürchten zu lassen. Doch findet sich eine Beobachtung, wo auf den Genuß von vielen Kirschkernen bei einem jungen gesunden Menschen eine sehr heftige Betäubung erfolgte. Eine ähnliche aber nicht so heftige Betäubung zeigte sich auf den Genuß von ohngefähr 30 Stück bittern Mandeln. **)

Wenn wir betrachten

1) daß in allen kernbittern Wässern die giftige Wirkungen äußern, Blausäure enthalten sei,

2) daß, wenn ihnen die Blausäure durch schickliche Mittel entzogen wird, sie diese Wirkungen nicht mehr hervorzubringen im Stande sind,

3. daß die Wirkungen, welche die reine Blausäure auf thierische Organismen ausübt, nach meinen Versuchen denen der erwähnten kernbittern Substanzen vollkommen analog sind,

so mag hieraus nothwendig gefolgert werden, daß es die Blausäure sei, welcher jene Pflanzen ihre tödtliche Eigenschaften verdanken, ohne daß die aus ihnen erhaltenen Oele hieran einigen Antheil haben.

Es entsteht nun ferner die Frage, wie wirken die bittern Kerne, oder was wohl das nämliche ist, wie wirkt die Blausäure auf den thierischen Organismus mit einer so ausgezeichneten Art? — Die Antwort wäre freilich leicht gegeben; diese Stoffe wirken narkotisch, aber dies ist gerade so viel als nichts erklärt.

**) Naturgeschichte der Giftpflanzen, herausgegeben von einer Gesellschaft von Aerzten. Wien 1807. 8. S. 37. und 61.

Nach den neueren Ansichten in der Arzneimittellehre gehören die narkotischen Mittel unter die kohlenstoffwasserstoffhaltigen Substanzen. Sie besitzen aber ein Uebergewicht des Kohlenstoffes, und dieser bestimmt eigentlich ihre betäubende Wirkung. *) Nach Schelling ruft im Organismus Gleiches nur Gleiches hervor. Also erhöhen kohlenstoffhaltige Mittel zwar direkt die Reproduktion, tritt aber der Wasserstoff hinzu, so wird durch diesen zuerst die Sensibilität, durch den Kohlenstoff aber die Reproduktion, oder die erste Dimension in der Sensibilität gefordert. *) Auf diese Art wären z. B. Weingeist, Oele und Opium nur gradativ in Rücksicht des Kohlenstoffes, verschieden. Weingeist berauscht, und Opium betäubt.

Die ausserordentlich flüchtige und schnelle Wirkung der narkotischen Mittel schien mir immer mit dem beträchtlichen Kohlenstoffgehalte, der ihnen zugeschrieben wurde, nicht im Verhältniß zu stehen. Ich glaube, es müsse sich in der Heilmittellehre bei der Unterabtheilung der kohlenstoffwasserstoffhaltigen Mittel eine Cohäsionsreihe nachweisen lassen; da der Kohlenstoff, ihre Basis, Prinzip des Magnetismus und der Starrheit ist. An die eine Spitze dieser Reihe käme das Eisen, an die andere der Aether. Zwischen hinein fielen, nach der immer zunehmenden Potenzierung des Kohlenstoffes durch den Wasserstoff, die weniger kohärenten Metalle, die Hölzer, Rinden, Wurzeln, der Gerbestoff, Extraktivstoff, die Harze, Balsame, ätherischen Oele, Wein-

---

*) Bertele's Handbuch einer dynamischen Arzneymittellehre. Landshut 1805.

*) Schellings Jahrbücher der Medizin. Erstes Heft.

geist ꝛc. ꝛc. die fetten Oele würden ohngefähr in die Mitte dieser Reihe zu stehen kommen, weil sie eine wahre Indifferenz zwischen dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe bilden, wenn schon wegen dem nur relativen Gegensatze diese Indifferenz nicht so vollkommen ist, als die des Sauerstoffes und Wasserstoffes. Schleim, Gummi und Zucker sind auch gewissermaßen indifferent, können aber nicht in diese Reihe fallen, da die Indifferenz bei ihnen mehr durch den Zutritt des Sauerstoffes erzeugt ist. Für die Narkotika, die aus Wasserstoff und Kohlenstoff bestehen sollen, suchen wir vergeblich einen Platz in der Kohäsionsreihe. Das Opium z. B. käme wenigstens zu den Gummiharzen zu stehen, in der Flüchtigkeit seiner Wirkung hingegen, würde dasselbe wohl seine Stelle nicht weit unter dem Aether einnehmen. Eben so weit ist dieses Mittel von den rein kohlenstoffwasserstoffhaltigen in seinen Wirkungen unterschieden. Man kann mir hier den Alkohol nicht einwerfen, aus Gründen, die ich unten angeben werde.

Niemand hat bis jetzt Bedenken getragen, den Kirschlorbeer an die Spitze der narkotischen Mittel zu stellen; wir haben bewiesen, daß er seine Wirkung der Blausäure verdanke, und daß diese für sich die heftigsten narkotischen Wirkungen hervorbringe. Besteht aber nun die Blausäure nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff? — Gewißlich nicht, sondern Analyse und Synthese lassen uns einen sehr beträchtlichen Antheil Stickstoff in ihr entdecken. Es muß folglich nothwendig der Stickstoff sein, welcher diese Verbindung bestimmt, diese ausserordentliche und von den kohlenstoffwasserstoffhaltigen Substanzen so abweichende Wirkungen auf den Organismus auszuüben.

Den Stickstoff kann man als Indifferenz des Erd- und Sonnenprinzipes ansehen. Mit dem Kohlenstoffe geht er starre Verbindungen ein, z. B. in den thierischen Kohlen, die noch nicht hinlänglich untersucht, aber gewiß nicht ohne Wirkung auf den Organismus sind. Durch seine Verbindung mit Sauerstoff wird er zur Säure, bei welcher jedoch die Base schwach genug gebunden ist, wird er aber durch Wasserstoff potenzirt, so zeigt er den entgegengesetzten basischen Charakter als Ammonium. So wie sich der Stickstoff im chemischen Verhalten nach beiden Seiten potenzirbar, folglich relativ indifferent zeigt, so ist auch seine Wirkung auf den Organismus indifferent. In dem gehörigen Verhältnisse mit Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, nemlich als thierische Nahrung mit vegetabilischer gemischt, ist er der vorzüglichste Reproduktionsstoff. Bei dem Respirationsgeschäfte hemmt er die Wirkung des Sauerstoffes, welcher sonst den Organismus in kurzer Zeit einer bloß chemischen Wirkung, der Zerstörung, unterwerfen würde.

Der Organismus, und in diesem vorzüglich das Gehirn, ist als Indifferenz der Materie und des Lichtes zu betrachten. Der Stickstoff also an sich ist dem Organismus analog, und besonders wenn er durch Wasserstoff potenzirt wird, das wahre Spezifikum der Sensibilität. Alle kohlenstoffwasserstoffhaltigen Substanzen hingegen wirken ausschließend auf die Irritabilität, und niemals als Narkotika. Ist der Kohlenstoff aber bei ihnen überwiegend, so erhöhen sie direkt die Reproduktion. Nun könnte zwar der Weingeist, welcher bisher zu den bloß kohlenstoffwasserstoffhaltigen Substanzen gezählt wurde, gegen diese Ansicht als Einwurf ge-

braucht werden, denn, wenn er in größerer Menge genommen wird, so sind bekanntlich seine Wirkungen denen der narkotischen Mittel einigermaßen analog. Aber Th. de Saussure hat bewiesen, daß der Alkohol 3. 5. Stickstoff enthalte.

Warum wirkt Ammonium nicht narkotisch? könnte man einwerfen. Ich glaube, weil der Stickstoff in dieser Verbindung gleichsam getödtet, oder chemisch neutralisirt ist, wirkt das Ammonium bloß basisch, als Kali auf den Organismus. Auf der andern Seite wirkt ja die Salpetersäure ebenfalls nicht narkotisch, das oxidirte Stickgas hingegen scheint schon mehr durch seine Wirkungen eine stickstoffige Natur zu verrathen. Hätten wir nur so viele chemisch bestimmte Gradationen des Ammoniums, als wir von der Salpetersäure haben, so könnten wir wahrscheinlich ganz andere Erfolge beobachten.

Die Blausäure, dieser gestickstoffte Kohlenwasserstoff ist das eigentliche Narkotium κατ᾽ ἐξοχήν. Sie zeigt die reinsten narkotischen Wirkungen, hebt die Sensibilität auf Kosten aller andern Funktionen so hoch, daß bei etwas stärkern Gaben der schnellste Todt erfolgt. Der Kampf der Irritabilität gegen dieses enorme Steigen der Sensibilität äußert sich vergebens in dem Krampf der Muskeln, die Respiration versucht umsonst das Blut zu oxidiren. Auch in geringeren länger fortgesetzten Gaben muß sie der Reproduktion schädlich werden, wie die übrigen Narkotika. M o r t i m e r erzählt einen Fall, wo zwey Personen, die täglich etwas Branntewein genossen, der über Kirschlorbeeren infundirt war, nach und nach abmagerten, es zeigte sich Läh-

mung der Sprachorgane, sie wurden paralitisch, und nach einigen Jahren erfolgte der Todt. *)

Der große Stickstoffgehalt der Blausäure ist bekannt genug. Es verhält sich nicht so mit den übrigen narkotischen Mitteln. Ich stehe indessen nicht an, zu behaupten, daß alle Narkotika ohne Unterschied eine beträchtliche Menge Stickstoff enthalten müssen. Dies wird sich durch chemische Analyse nachweisen lassen. Bei den neuern Analysen, des Opiums z. B. finden wir freylich nichts, als etwa den Gehalt an Gummi, Extraktivstoff, Kautschouk, Harz u. s. w. In dieser Hinsicht befriedigen mich die ältern Untersuchungen eines Alston, Lewis, Geoffroy noch mehr, die doch alle bei der trockenen Destillation des Opiums eine beträchtliche Menge Ammonium erhielten. Ohne Zweifel muß sich bei allen narkotischen Substanzen auf diesem oder einem andern Wege der Stickstoffgehalt darthun.

Wenn man die Narkotika der Intension ihrer Wirkung nach aufstellen wollte, so müßte die Blausäure den ersten Platz einnehmen, dann folgte etwa das Opium, Strammonium, Belladonna, Hyosciamus, Aconitum, Cikuta, Conium u. s. w. Ueber so viele andere narkotische Pflanzen, selbst über solche, die in Deutschland wachsen, haben wir noch sehr wenig Notizen, so z. B. über die Schwämme. Diese waren schon lange als vorzüglich stickstoffhaltig erkannt, auch finden sich viele unter ihnen, die ausgezeichnet narkotisch wirken.

Nicht bei allen narkotischen Pflanzen ist das narkotische Prinzip so flüchtig, als es die Blausäure ist. Mehrere vertragen eine dem Siedpunkte des Wassers

*) Mortimer a. a. O.

gleichkommende Temperatur, ohne sehr bedeutend an ihren Kräften zu verlieren. Hier mag der Kohlenstoff ins Spiel treten, welcher dieses Stickstoffhydrure mehr fesselt und fixirt. Diese Pflanzenprodukte sind dann auch eher im Stande auf die Reproduktion einzuwirken; doch ist diese Wirkung von der narkotischen unabhängig, und nur sekundär. Eben so sind überhaupt die Wirkungen der narkotischen Mittel beträchtlich verschieden, weil sie auf verschiedene Stuffen der Begeistung stehen, und in dieser Hinsicht mehr oder weniger spezifisch auf dieses oder jenes Organ wirken müssen. Ihr Grundcharakter bleibt immer, nemlich die Ergreifung der Sensibilität in der Sensibilität. Diese Wirkung üben sie Kraft des Stickstoffes aus, so daß man die Narkotika nicht mit Unrecht die Thiere unter den Pflanzen nennen könnte.

So viel über die Narkotika im Allgemeinen. Es bliebe nun noch übrig einiges über die speziellen und spezifischen Wirkungen der Blausäure zu sprechen. Sie ist das einzige Narkotikum, welches bis itzt durch die Kunst bereitet worden ist. Diese sonderbare Substanz läßt ausgezeichnete Wirkungen erwarten, die in manchen Fällen jene des Opiums bei weitem übertreffen werden. Sie hat den Vortheil, daß sie zu jeder Zeit, und in jedem beliebigen Grade der Konzentration erhalten werden kann. Bei den meisten Narkoticis ist aber dieses nicht möglich, besonders bei dem blausäurehaltigen Wasser, dem Kirschlorbeerwasser nemlich, bei dessen Gebrauch niemals sichere Resultate zu erwarten sind.

Als Repräsentant der narkotischen Mittel muß die Blausäure die allgemeinen Wirkungen dieser Substanz im hohen Grade ausüben. In allen den Fällen, wo

Irritabilität überwiegend ist, wird die Blausäure durch Erhebung der Sensibilität das Gleichgewicht wieder herstellen. Erscheinungen dieser Art bewogen Fontana die tödtliche Wirkung des Kirschlorbeers der plötzlichen Entziehung der Irritabilität zuzuschreiben. Ja Rasori und Borda hielten nach Brownischer Ansicht den Laurocerusus und die bittern Kerne für Contrastimulantia directa, indem diese Substanzen eine der reizenden Wirkung direkt entgegengesetzte hätten. Borda will die kernbittern Wasser mit vielem Vortheile in sogenannten Sthenien angewendet haben. *) Diese Wirkungen sind offenbar der Depotenzirung der Irritabilität zuzuschreiben. Ich zweifle nicht, daß die Blausäure in Krämpfen günstige Erfolge hervorbringen würde, vorzüglich wären Versuche mit ihr bei dem Tetanus wünschenswerth, der so oft den kräftigsten Dosen von Opium widersteht.

Unter den Funktionen der Irritabilität möchte die Blausäure am direktesten der Respiration entgegen gesetzt sein. Ich erinnere nur an die äusserst beschwerliche Respiration, die unmittelbar auf starke Gaben von Blausäure erfolgt, auf die totale Desoxidation des Blutes, welches sich bei der Sektion schwarz und öligt fand. Die Blausäure ist das wahre Autidotum der Lunge, in dieser Hinsicht müßte sie vorzügliche Dienste bei der Phtisis pulmonalis leisten, wo der Respirationsprozeß und die Oxidation des Blutes zu sehr überwiegend werden. Ich glaube, sie würden in diesen Fällen noch mehr leisten, als hydrothionsaurer Schwe-

*) Salzburger medizinische chirurgische Zeitung 1804, B. 2, S. 174.

felkalk. Auf jeden Fall kann man die Schwärzung und die Desoxidation des Blutes nicht auf Rechnung der chemischen Wirkung setzen, und etwa annehmen, die Blausäure und auch andere Narkotika desoxidirten Kraft ihres Wasserstoffgehaltes. Im Grunde sind diese Wirkungen durch die Sensibilität bestimmt. Einen schönen Beweis dafür liefern uns die Versuche von Dupuytren. Dieser Gelehrte schnitt Thieren auf beiden Seiten die zum Lungengewebe gehörigen Nerven aus. Die Bewegung der Brustmuskeln und das Athmen dauerte zwar ungestört fort, demohngeachtet erhielt das Blut keine arterielle Röthe mehr, und die Thiere starben in kurzer Zeit an wahrer Erstickung. In diesen Fällen ist doch gewiß an keine chemische Desoxidation zu gedenken.

In der That, schon Linnee führt an, daß der Kirschlorbeer in Holland gegen Lungenkrankheiten sehr häufig angewendet würde. *) Gewiß muß der Laurocerasus durch seinen Gehalt an Blausäure, bei überwiegender Arteriellität, ausgezeichnete Dienste leisten.

In so ferne Blausäure Antidotum der Lunge ist, muß sie auch Antidotum der Milz sein, da nach Oken's Ansicht beide Organe homolog, und die Milz die Lunge des Magens ist. **) Die Erfahrung bestätiget dieses, da bekanntlich Milzanschwellungen, die keinem Mittel, selbst dem Eisen nicht weichen, durch Kirschlorbeerwasser oft in kurzer Zeit gehoben werden.

---

*) Amoenitates academicae. T. 4. p. 40.

**) Abriß der Biologie. Göttingen 1805. S. 85.

Die Blausäure ist in chemischer Hinsicht dem Eisen entgegengesetzt; sie wird durch das Eisen am vollkommensten neutralisirt. Aber auch in Rücksicht auf den Organismus sind beide einander entgegengesetzt. Eisen erhöht die Respiration, die Röthe des Blutes, und ist in allen Fällen, wo die Arteriellität vorwiegt, absolut kontraindicirt. So wie dieses Metall Spezifikum für die Lunge ist, so ist es auch Spezifikum für die Milz, und unfehlbares Mittel für die Milzanschwellungen, die von erniedrigter Funktion dieses Organs herrühren. Umgekehrt verhält sich die Blausäure, sie fordert Venosität des Blutes, und wenn sie Milzkrankheiten heilt, so müssen diese auf erhöhter Milzfunktion beruht haben. Ich getraue mir zu behaupten, daß eine Milzanschwellung, die durch Kirschlorbeer geheilt wird, gewiß durch Anwendung des Eisens verschlimmert, oder doch nicht geheilt worden wäre, und so umgekehrt. So weichen intermittierende Fieber, gegen welche vergebens peruvianische Rinde angewendet wurde, öfters dem Gebrauche der bittern Mandeln. Ueber das Verhältniß der Fieber zu der Milz siehe Oken. *)

Als der Lunge und der Milz entgegengesetzt, muß die Blausäure als Pharmakon auf die Leber wirken, und die Thätigkeit dieses Organs vorzüglich erhöhen. In manchen Leberkrankheiten mag sie immer so spezifisch wirken, als z. B. das Durand'sche Mittel bei den Gallensteinen. Kameron hat wirklich durch den Gebrauch des Kirschlorbeers sehr hartnäckige so-

---

*) A. a. O.

genannte Leberverstopfungen öfters geheilt. *) Baylies wendete das Kirschlorbeerwasser mit glücklichem Erfolge bei einem melancholischen Menschen an. **) Späterhin bediente sich Thilenius dieses Wassers mit ausgezeichnetem Erfolge bei sogenannten atrabilarischen Konstitutionen, wo sich die Haut schwarzgelb und trocken, das Blut dunkel gefärbt und dick fand, u. s. w. Die Gesundheit wurde auf den Gebrauch der Laurocerasus schnell wieder hergestellt, die natürliche blühende Farbe kehrte zurück, das Blut wurde flüssiger und röther. ***) Die letztere Wirkung, nemlich die hergestellte Flüssigkeit und Röthung des Blutes ist nicht einer verstärkten Oxidation zuzuschreiben, die bei der Einwirkung der Blausäure gewiß nicht statt finden kann, sondern vielmehr der Erhöhung der Leberfunktion, bei welcher der Kohlenstoff durch die Gallenabsonderung kräftiger ausgeschieden werden mußte. Gewiß würde sich auch die Blausäure in mehreren Arten von Gelbsucht heilsam beweisen, vorzüglich in solchen, wo die Leberfunktion erniedrigt ist, und der Kohlenstoff des venösen Bluts, statt als Galle abgesondert zu werden, sich auf die Haut absetzt, Kraft der Homogeneität beider Organe. Wird nun hier die Leberfunktion durch entsprechende Spezifika gehoben, so muß auch der Kohlenstoff wieder normal ausgeschieden werden.

---

*) Baylies practical Essays on medical Subjects p. 37.

**) A. a. O.

***) Thilenius medizinische und chirurgische Bemerkungen.

Hingegen wird die Blausäure in allen jenen Krankheiten sich schädlich beweisen, welche durch ein Contagium hervorgerufen wurden, in so ferne dieses Contagium stickstoffwasserstoffiger Natur ist. Hier sind überhaupt die Narkotika kontraindizirt, und die Blausäure würde z. B. im ansteckenden Typhus eben so schlechte Dienste leisten, als nur immer das Opium.

Schon oben habe ich ausgewiesen, daß das Kirschlorbeerwasser nur durch seinen Gehalt an Blausäure wirksam sey; daß aber die Blausäure den wesentlichen Vorzug besitze, daß man sie immer in einem bestimmten und beliebigen Grade der Konzentration erhalten könne. Zu diesem Zwecke wäre es am schicklichsten, sie in Offizinen aus dem kristallisirten blausauren Eisenkali zu bereiten. Man könnte z. B. vier Theile dieses Salzes mit zwey Theilen konzentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit vier Theilen Wassers verdünnt worden sind, übergießen, eine Vorlage mit sechs Theilen Alkohol anfügen, und bis beinahe zur Trockene destilliren. Das Destillat müßte nochmals über etwas gebrannte Talkerde gebracht, und von neuem überzogen werden. Ferner müßte die Vorlage abermals zwei Theile Alkohol enthalten, sodann das Destillat nur so lange fortgesetzt werden, daß die Vorlage gerade acht Theile in sich begriffe. Auf diese Weise würde man aus vier Theilen blausauren Eisenkalis acht Theile liquide Blausäure gewinnen.

Dieser Prozeß ist nicht schwierig, und bei wenig sorgfältiger Bearbeitung erhielte man immer ein für den ärztlichen Gebrauch gleichförmiges und sicheres Präparat. Die Blausäure muß aber in Alkohol aufgefangen

werden, weil sie sich, wie früher angegeben, sonst im Wasser zersetzt.

Die Gabe einer solchen Blausäure wäre anfänglich sechs bis acht Tropfen auf vier und zwanzig Stunden. Diese sechs bis acht Tropfen müßten in acht oder mehrere Dosen abgetheilt, nach Gutbefinden des Arztes gereicht werden. Am schicklichsten würde sie als Mixtur mit destillirtem Wasser beigebracht werden, weil bei einem so wirksamen Medikament es nicht dem Kranken überlassen werden könnte, selbst die Tropfen abzutheilen. Daß bei längerem Gebrauche mit der Gabe nach den Umständen gestiegen werden müßte, braucht wohl nicht angeführt zu werden; so wie auch, daß bei dringenden Fällen, z. B. bei heftigen Konvulsionen, oder beim Tetanus, wo ohnehin enorme Gaben narkotischer Mittel von dem Kranken vertragen werden, auch eine größere Gabe Blausäure indicirt sey. Es versteht sich von selbst, daß während dem Gebrauche der Blausäure alle Substanzen, die ein freies Alkali enthalten, vermieden werden müssen, wenn man sich nicht falschen Resultaten aussetzen will.

So viel über die Wirkungen der Blausäure an sich, als reines Narkotikum. Welche Einflüsse mögen aber die chemischen Verbindungen der Blausäure auf den Organismus äussern? Wie würde das blausaure Kali wirken? und erst das blausaure Eisenkali? Diese Verbindung von Eisenoxid, Kali und einem so kräftigen Narkotikum? Würde es bloß als Neutralsalz einwirken, oder durch einen einzelnen seiner konstituirenden Bestandtheile, oder, was eher zu vermuthen ist, spezifisch als chemische Einheit?

Und nun erst die Verbindungen der Blausäure mit den Metalloxiden, auf welche Weise möchten diese den Organismus affiziren? Vorzüglich wünschte ich Versuche mit dem blausauren Quecksilber, diesem so auflöslichen Salze, dessen beide Faktoren so ausgezeichnete und gewissermaßen entgegengesetzte Wirkungen besitzen?

Ich muß mich hier bei dem Mangel an Erfahrungen aller Vermuthungen über die Wirkungen der blausauren Verbindungen enthalten. Indessen ist keineswegs zu zweifeln, daß in dieser Reihe von Substanzen viele der wirksamsten Arzneikörper noch aufzufinden sind, und es wäre zu wünschen, daß ein zweiter Störk mit gleichem Scharfsinn und trefflichen Beobachtungsgeiste aufstünde, um die Wirkungen dieser so energischen Substanzen zu untersuchen, und näher zu bestimmen. Ohne Zweifel würden die Resultate dieser Untersuchungen, gestützt auf genaue Erfahrungen, sich eben so interessant und ergiebig ausweisen, als die Versuche, die jener berühmte Wiener Gelehrte mit so manchen Heilmitteln aus dem Pflanzenreiche angestellt hat.

Mir muß es genügen, auf die Wichtigkeit des Gegenstandes aufmerksam gemacht zu haben.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Ittner, Franz <<von>>,

Beiträge zur Geschichte der Blausäure mit Versuchen über ihre Verbindungen und Wirkungen auf den thierischen Organismus

Freyburg ; Konstanz [1809]
Chem. 156 s
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073009-1